

Texturización Superficial de Aleaciones Metálicas mediante Láser

Tesis doctoral

Juan Ignacio Ahuir Torres

Madrid, diciembre del 2015

Memoria presentada para optar al título de Doctor en Físico-Química Aplicada por la
Universidad Autónoma de Madrid a través de programa de Doctorado de
Electroquímica. Ciencia y Tecnología.

Bajo la dirección de los Drs. **María
Ángeles Arenas Vara** y **Juan José de
Damborenea González**, del
Departamento de Ingeniería de
Superficies, Corrosión y Durabilidad.

Centro Nacional de Investigaciones
Metalúrgicas (CENIM-CSIC).

Índice.

Dedicatoria

Agradecimientos.

Resumen

Capítulo 1. Introducción

1.1 Texturización superficial

1.2 Aleaciones de interés tecnológico

1.3 Ensayos de caracterización

Capítulo 2. Objetivos

Capítulo 3. Materiales, equipos y procedimiento experimental

3.1 Equipo de texturización

3.2 Técnicas de análisis superficial

3.3 Materiales

3.4 Caracterización de las propiedades electroquímicas y tribológicas

Capítulo 4. Diseño y caracterización de superficies texturizadas

4.1 Superficies texturizadas mediante impactos láser

4.2 Superficies texturizadas mediante barridos láser

4.3 Superficies texturizadas mediante impactos y barridos láser

4.4 Mojabilidad

4.5 Conclusiones

Capítulo 5. Caracterización electroquímica

5.1 Aleación de Ti6Al4V

5.2 Aleación de aluminio 2024-T3

Capítulo 6. Caracterización Tribológica

6.1 Resistencia al desgaste de la aleación de Ti6Al4V

6.2 Resistencia al desgaste aleación de aluminio 2024-T3

6.3. Conclusiones

Conclusiones

Referencias

*La presente tesis doctoral está dedicada a
la memoria de mi madre María Blanca
Torres Ayala.*

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto SMOTI MAT2009-13751 del Ministerio de Economía y Competitividad y a la beca de Formación de Personal Investigador (FPI) asociada a su dicho proyecto, además del Fondo Social Europeo que financio parte del presente proyecto.

Me gustaría agradecer a todas las personas, que me han prestado su ayudado y apoyado incondicional, durante todo este tiempo.

En primer lugar, les agradezco a mis dos directores de Tesis Doctoral, Prof. Juan José de Damborenea González y Dra. María Ángeles Arenas Varas, el haberme guiado, con mucha paciencia, durante toda la tesis doctoral. Así como a la Profa. Pilar Ocón Esteban por Tutelarme la Tesis Doctoral.

A todos mis compañeros de trabajo del CENIM-CSIC y en especial al grupo COPROMAT por los momentos vividos tanto fuera como dentro del centro de trabajo: Prof Alfonso Vazquez Vaamonde, Dra. Ana Conde del Campo, Dr. Ignacio Manuel García Diego, María del Mar Bayod González, José Antonio Gómez Lujo, Cristina Muñoz García, Paloma Rojo Vega, Elena García Escosa, Dra. Meritxell Ruiz Andrés, Dr Juan Manuel Hernández López, Miguel Marín Sánchez y José Noriega Ruiz.

También, agradecer al grupo de investigación de Lairdsie Laser Engineering Center (LLEC) perteneciente la Universidad de Liverpool, y especialmente al Dr. Pierre Walter por guiarme durante el periodo de tiempo de la estancia breve.

Un especial agradecimiento a mi padre, Francisco Ahuir Beltrán, y mi hermano, Francisco Javier Ahuir Torres, sin los cuales hoy no estaría aquí.

A mis amigos que siempre estuvieron ahí, y especialmente al Dr. Jerónimo Carlos Rodríguez Beltrán y Dr. David Torres Teigell por ayudarme en todo este proceso.

Finalmente, a Inés Mateos Bernabé por ayudarme todo este tiempo y hacerme ser mejor persona.

Resumen.

La texturización superficial es una poderosa herramienta para conseguir modificaciones topográficas e incluso microestructurales que redundan en una mejora del comportamiento del material en condiciones de servicio. Existen diferentes métodos de texturización superficial basados en métodos químicos, físicos o mecánicos. De entre todas estas técnicas, el empleo de láseres ha irrumpido con fuerza para modificar las características superficiales de distintas clases de materiales sin cambiar sus propiedades másicas. Especialmente interesante es su aplicación sobre aleaciones metálicas, permitiendo mejorar sus propiedades tribológicas, mojabilidad o, incluso, de resistencia frente a la corrosión.

La radiación láser destaca por su versatilidad en el tratamiento de materiales, rapidez en la generación de texturas, alta precisión a la hora de definir la morfología, topografía y geometría de las texturas así como la limpieza con la que se realizan las operaciones. Las características de las texturas vienen determinadas por la relación entre los parámetros láser y las propiedades físico-químicas de la aleación que se desea modificar. A pesar de que la texturización pueda realizarse con cualquier tipo de láseres, los de pulsos cortos o ultracortos presentan ventajas añadidas con respecto a los láseres de pulsos más largos. Por ejemplo, la eliminación de las zonas afectadas térmicamente o la creación de superficies limpias; esto es, de superficies libres del material fundido que se produce por efecto de la eyección del material tras el impacto del láser.

En la presente tesis se estudia el efecto de generación de diferentes patrones de texturas sobre dos aleaciones de interés tecnológico como son la aleación de titanio Ti6Al4V y la de aluminio AA2024-T3. Estas aleaciones son ampliamente utilizadas en la industria aeronáutica por sus buenas propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión en medios agresivos y baja densidad. No obstante, ambas aleaciones exhiben baja resistencia al desgaste, por lo que suele ser necesario recurrir al empleo de métodos alternativos para mejorar sus propiedades tribológicas. Uno de estos métodos es la texturización superficial por láser (TSL).

En la presente Tesis Doctoral se funcionalizaron las superficies de ambas aleaciones mediante patrones de texturas con el objetivo de mejorar las propiedades tribológicas y comprobar su efecto sobre otras propiedades superficiales como la mojabilidad o la resistencia a la corrosión.

El tratamiento láser de ambas aleaciones se realizó mediante un láser pulsado de estado sólido de Nd:Vanadato (Nd:YVO_4) con duración de pulso de 10 ps, operando con una longitud de onda de 1064 nm. Mediante una combinación adecuada de los parámetros de procesamiento se consiguieron generar tres tipos de patrones de texturas diferentes: cráteres, surcos cruzados y anillos concéntricos. Los impactos para la generación de cráteres se realizaron con energías por pulso comprendidas entre 1 μJ y 20 μJ , y con una variación de 10 a 200 pulsos por impacto a una frecuencia de 5 kHz. Los barridos y anillos se consiguieron con energías por pulso comprendidas entre 1 μJ y 10 μJ , a frecuencias de 10 kHz y con una velocidad de barrido entre 1.2 mm/s y 24 mm/s.

La relación óptima de diámetro o anchura/profundidad conseguida en las diferentes texturas fue de 10. Además, sobre las superficies se consiguieron diferentes rangos de densidades de texturas: 5%-50% para los patrones de cráteres, 18% a 64% para los de surcos cruzados y entre el 7% y el 70% para los anillos concéntricos.

Tras los tratamientos de texturización, las superficies se caracterizaron morfológicamente (geometría y topografía) y microestructuralmente mediante diferentes técnicas de análisis superficial (microscopía óptica, microscopía confocal y microscopía electrónica de barrido). Tanto en los cráteres como en los patrones se aprecia la generación de nanoestructuras periódicas tipo LIPSS en ambas aleaciones aunque principalmente en el titanio. En aluminio se forman, junto a los LIPSS, nanoestructuras aleatorias en las zonas de impacto.

En relación a las propiedades de las nuevas superficies generadas, se evaluaron la mojabilidad, la resistencia al desgaste y su comportamiento frente a la corrosión. En el primer caso, la mojabilidad, el cambio más apreciable encontrado en las aleaciones de titanio fue el paso de tener una naturaleza hidrofílica a superhidrofílica. En cuanto al aluminio, la superficie cambió de hidrofílica a hidrofóbica.

La resistencia a la corrosión de las probetas en medios agresivos se analizó mediante técnicas electroquímicas (curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica). No se observaron cambios en el comportamiento electroquímico de la aleación de aluminio texturizada. Sin embargo, en la aleación de titanio, la técnica de EIS reveló que las probetas texturizadas con a mayor densidad de patrones mostraban un mecanismo de difusión en capa finita que puede relacionarse con las nanoestructuras generadas en la superficie tratada, siendo la primera vez que se pone de manifiesto dicha relación.

Por último, se procedió a la evaluación tribológica de las muestras mediante ensayos del tipo “reciprocating sliding” tanto en seco como con MoS₂ como lubricante sólido. La texturización incrementó considerablemente, en función del diseño empleado, la resistencia al desgaste de ambas aleaciones. Se confirma el efecto de reservorio de lubricante que ejercen las texturas, siendo éste mayor cuanto mayor es la densidad de patrones por unidad de área. De entre todos los patrones generados, los surcos cruzados al 64 % de densidad mostraron resultados muy prometedores aumentando considerablemente la lubricación efectiva.

Capítulo 1

Introducción

1.1.Texturización superficial.

La texturización consiste en la modificación de la topografía de un material mediante la generación de diferentes estructuras regulares superficiales. Existen diferentes métodos para producir estas texturas, como son el mecánico [1], la litografía química [2-4], la deposición química [5-7], el haz de iones [8] y el láser [9]. Desde finales de los años 90, la texturización superficial por láser (en adelante TSL) ha destacado por la versatilidad de operaciones que pueden realizarse, así como, por las buenas características de las superficies texturizadas. Las principales propiedades de la TSL son: el control de la textura con una alta precisión en su diseño [10-12], la limpieza en la producción de las texturas (sin agentes abrasivos o químicos), la reproducibilidad y la automatización [13]. La TSL se puede hacer empleando distintos tipos de láseres como el de CO₂, de diodo, de excímeros o el de estado sólido. De entre ellos, estos últimos han demostrado ser una herramienta eficaz para dicho fin gracias a su relación calidad/precio. Mediante este tipo de láseres podemos conseguir un amplio rango de duraciones de pulso, desde los ms hasta los fs; de diámetros de haz, que van desde los nanómetros hasta los milímetros, y una alta densidad de potencia, que va a permitir desde la fusión hasta la evaporación de la zona tratada del material. Con la TSL se pueden texturizar todo tipo de materiales como plásticos, cerámicas, semiconductores, dieléctricos, metales, etc....

1.1.1. Texturización superficial por láser

El 16 de mayo de 1960, en los laboratorios de investigación de Hughes, Maiman consiguió producir por primera vez en la historia un pulso de luz coherente mediante la irradiación de un rubí rosado con una lámpara de flash. Esta emisión de luz estimulada y amplificada fue denominada, LASER, acrónimo inglés de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Sus principales propiedades son la monocromaticidad, linealidad y coherencia, lo que hacen de ella una excelente herramienta para múltiples usos.

Un láser consta de tres elementos básicos: el medio activo, constituido por átomos y moléculas capaces de excitarse a niveles superiores de energía; una fuente que

permita excitar esos átomos y/o moléculas que constituyen el medio activo; y la cavidad óptica o resonador óptico, que es la encargada de amplificar la radiación conseguida. Esta cavidad está formada por dos espejos, uno reflectante y otro semitransparente que sólo permiten la salida de la radiación con la longitud de onda deseada. La radiación con otras longitudes de ondas rebotan en los espejos volviendo al medio activo, aumentando así la inversión de población del mismo [14]. La figura 1 muestra un esquema de un dispositivo láser. En la tabla 1 se muestran las diferentes clases de medios y fuentes así como de los sistemas de amplificación existentes.

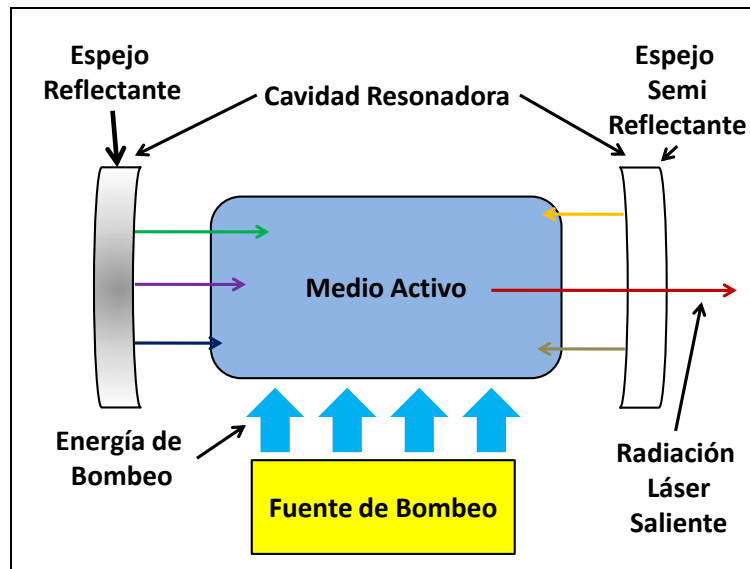


Figura 1. Esquema del dispositivo láser.

Tabla 1. Clases de dispositivos [14].

Medio activo	Diodo, cristales, vidrios, gases, químicos colorantes, centros de calor, diodos y haces de electrones.
Fuente de bombeo	Óptico, descarga eléctrica, nuclear, electrón ionizado, térmico, químico, láser y acelerador de electrones.
Sistema de cerrado	Mode-locking, Q-switched, cavity dumping y regenerative amplification.

En función del modo de operación, los láseres, se suelen clasificar en continuos (en la bibliografía usualmente aparecen simplemente como “cw” del inglés “continuous-wave”) y pulsados. Como su propio nombre indica, en un láser continuo el equipo está continuamente bombeado y emitiendo luz. Por el contrario, un láser pulsado sólo emite pulsos de luz de duración variable. En función de la duración del pulso, los láseres serán

de mili, micro, nano, pico o femtosegundos. Una descripción detallada de ambos tipos de láseres puede encontrarse en la literatura científica [15, 16]. En principio, aunque tanto los láseres continuos como pulsados pueden usarse para los procesos de TSL, son los pulsados los que más se utilizan por presentar ventajas significativas respecto a los continuos como veremos a continuación.

Los efectos que produce la radiación en el material están definidos por las relaciones entre las propiedades físico-químicas del material y las características de la luz. La relación de la longitud de onda de la radiación con la energía entre los estados atómicos o moleculares del material determinará el tipo de proceso que produce el haz láser sobre el mismo. Por ejemplo, en materiales poliméricos, las radiaciones pertenecientes al ultravioleta generan fotoablación porque la energía de ionización de la cadena polimérica es similar a la energía asociada a longitud de onda [17].

Los metales, que son los materiales sobre los que se realiza la presente tesis, sufren procesos térmicos al ser impactados por la mayoría de las radiaciones, ultravioleta, visible e infrarrojo. Asimismo, el grado de absorción de la radiación láser por las superficies metálicas varía con la longitud de onda y las propiedades ópticas del material metálico [18-20]. Por otra parte, y en función del flujo de energía del haz láser y de las propiedades termodinámicas del material, éste puede calentarse, fundirse, evaporarse o incluso formar un plasma [20, 21]. De entre todas estas transformaciones, la evaporación del material es el cambio de estado de mayor interés para la texturización superficial por láser.

Aunque el objetivo de la texturización por láser es únicamente ablacionar el material, se produce también una difusión térmica que origina la llamada “zona afectada térmicamente” (ZAT), no deseada en general, por los posibles cambios microestructurales a los que puede dar lugar. No obstante, el tamaño de la ZAT está determinado por la relación de la duración del pulso con la difusión térmica del metal. Cuanto menor es la duración del pulso y la difusión térmica del metal, menor es la envergadura de la ZAT. Así pues, los láseres continuos muestran ZATs de gran tamaño en comparación con los láseres de pulsos cortos, como los de nanosegundos. Asimismo, los láseres de pulsos ultracortos, picosegundos y femtosegundos, prácticamente no presentan ZAT [22].

Por todo ello, los láseres pulsados son los más empleados para la texturización y micromaquinado de materiales metálicos. En la tabla 2 se recogen los principales tipos de láseres pulsados empleados en los procesos de TSL junto con la longitud de onda a la que emiten y la duración del pulso. Aunque no se indica en la tabla, últimamente, la aparición de los láseres de fibra ha propiciado también su uso para generar diferentes texturas superficiales para la mejora de las propiedades tribológicas, el micromaquinado e incluso para aplicaciones en cirugía.

Tabla 2. Principales láseres pulsados empleados en TSL.

Tipo de láser	Longitud de ondas (nm)	Potencia (W)	Energía por pulso (mJ)	Flujo de energía (J/cm ²)	Duración del pulso	Frecuencia de pulsado (KHz)
Q-Switched Nd :YAG	1064	1-35	8	-	5-100 ns	1-400
	532	0.5-20	5	-	5-70 ns	1-300
	355	0.2-10	3	-	5-50 ns	15-300
	266	0.5-3	<1	-	5-30 ns	15-300
Q-Switched Nd YVO ₄	1064	11	0.25	-	10 ps	5-50 KHz
	532			-		
	355			-		
Ti: Zafiro	800 (centro)	0.5-2	0.25-0.9	-	100-150 fs	1-5
	700-980	-	-	-	-	-
Excímero-	-	-	-	-	10-20 ns	5-10
XeF	351	-	-	1.8-9.1	-	-
XeCl	308	-	-	1.2-9.8	-	-
KrF	248	-	-	0.9-9.8	-	-
ArF	193	-	-	0.7-4.0	-	-

Como hemos comentado, los láseres continuos producen efectos térmicos mucho mayores que los pulsados. La expansión hidrodinámica de la zona fundida es el principal mecanismo de remoción de material hacia fuera de la zona impactada, depositándose y causando irregularidades en la superficie circundante [14]. Por el contrario, los láseres con pulsos cortos o ultracortos producen un verdadero efecto de ablación sobre el material, lo que facilita la generación de texturas limpias. En función del flujo de energía del haz y de la duración del mismo, el mecanismo de ablación será diferente. Así, a flujos de energía bajos se da el mecanismo conocido como evaporación normal. Dicho mecanismo está caracterizado por la formación de una interfase líquido-vapor, llamada capa de Knudsen o de evaporación, en donde las moléculas gaseosas viajan aleatoriamente a través de ella [23]. A flujos altos se produce el mecanismo de fase explosiva, que consiste en la evaporación puntual de la zona de impacto. En este mecanismo se forma una burbuja superficial que explota por la presión que ejerce el

material evaporado sobre el fundido [17, 24]. Paralelamente, se produce la expansión hidrodinámica, que ocurre asociado a los mecanismos anteriores [20, 23, 24].

En los láseres ultracortos, los procesos de ablación son mucho más complejos que los anteriormente indicados y los mecanismos de la interacción entre el haz y el material se han tratado de explicar a partir de modelos numéricos, hidrodinámicos y de dinámica molecular. Las diferentes investigaciones realizadas para explicar cómo se produce la ablación durante un pulso ultracorto ponen de manifiesto que el proceso se lleva a cabo mediante la acción de diferentes mecanismos como la espalación [25], la “explosión culombiana”, la separación del punto crítico [20] y la fragmentación [17]. En la literatura específica puede encontrarse una explicación detallada para cada uno de estos mecanismos.

Un aspecto importante, como se verá con posterioridad en esta memoria, es el efecto que tiene la formación de un plasma sobre la superficie del material. Cuando el haz láser impacta sobre el material metálico, se produce –gracias a los mecanismos anteriormente reseñados- una nube de material vaporizado. Este vapor es transparente al haz láser, pero cuando aumenta la irradiación, llega a estar supersaturado y parcialmente ionizado, lo que hace que parte de la energía del haz sea absorbida por este vapor, formándose un plasma. Las características del plasma están determinadas por las propiedades del haz láser y las del material [26-28]. La absorción de la radiación láser por el plasma aumenta con el flujo de energía y el incremento de la temperatura del plasma, pudiendo llegar a ser del 95% [26]. Además, al aumentar el flujo de energía la formación del plasma solo sucede para tiempos mayores de 10 ps [29].

Por efecto de la interacción entre pulsos, suelen aparecer sobre la superficie del material tratado unas nanoestructuras periódicas conocidas como LIPPS (del inglés Laser Induced Periodic Surface Structure) [20, 30, 31]. Aunque los mecanismos de la ablación son conocidos como se ha comentado anteriormente, los de la formación de estas LIPSS no están totalmente esclarecidos, existiendo diferentes aproximaciones óptica e hidrodinámica para explicarlas. La formación de LIPSS tiene mucho interés porque, de manera sencilla y en un único paso, se pueden conseguir nanoestructuras periódicas que influyen en las propiedades ópticas, químicas o tribológicas de la superficie [32].

1.2. Aleaciones de interés tecnológico.

En la presente tesis doctoral se va a realizar la TSL de una aleación base titanio y una base aluminio. Dado que estas aleaciones se encuentran perfectamente caracterizadas en la literatura, a continuación, solo se resumirán las principales características de las aleaciones aquí empleadas.

1.2.1. Aleaciones de titanio.

El titanio y sus aleaciones se emplean ampliamente en aplicaciones tecnológicas debido a sus excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión y buena biocompatibilidad que lo convierten en el principal material para la fabricación de prótesis óseas y dentales [33]. Por otro lado, destacan sus usos en la industria del transporte, especialmente aeroespacial (turbinas, fuselaje y motores). No obstante, su baja resistencia al desgaste limita sus aplicaciones [34]. Especialmente interesante es el caso de la industria aeroespacial donde su comportamiento tribológico, caracterizado por un alto coeficiente de fricción, provoca que en condiciones de servicio puedan producirse situaciones de desgaste adhesivo severo, lo que puede llegar a limitar considerablemente su empleo. Además, en algunas aplicaciones aeroespaciales, no pueden emplearse lubricantes base aceite por los problemas de desgasificación que suceden tanto en condiciones de vacío como a altas temperaturas, por lo que es necesario realizar distintos tratamientos superficiales que mejoren sus prestaciones. De entre las distintas posibilidades, la TSL podría ser una alternativa eficaz y ambientalmente aceptable a otras técnicas de modificación superficial.

Las aleaciones de titanio se clasifican en tres grupos de acuerdo a las fases que presentan en su microestructura; esto es α , β , y $\alpha+\beta$. El tipo de estructura dependerá de los elementos que constituyen la aleación, lo que también define sus propiedades físico-químicas.

El titanio puro presenta una estructura fase α . La pureza del titanio varía según el grado pero todos tienen un mínimo de 99.0% de Ti en su composición. Asimismo, los elementos constituyentes del titanio puro pueden ser elementos intersticiales C, N, H y O, y aleantes como el Fe, Al, Sn, Ru y Pd [34].

Las aleaciones de titanio que muestran una estructura α poseen generalmente los elementos aleantes Al, C, N y O. La presencia de estos elementos aumenta el rango de temperaturas en donde la fase α es estable, y por ello, a esos elementos se les conoce como α -estabilizadores [34].

Los elementos aleantes típicos de las aleaciones β son el V, Mo, Ta, Nb, Fe, Mn, Cr, Ni, Cu y Si que permiten la existencia de la fase β a temperatura ambiente, y por tanto, se conocen como elementos β -estabilizadores. A temperatura ambiente, estas aleaciones presentan mayor tenacidad a la fractura que las aleaciones tipo α . Además, se puede incrementar su resistencia mecánica mediante tratamientos térmicos. El principal problema de dichas aleaciones es que pueden existir segregaciones de intermetálicos debido a la elevada concentración de β -estabilizadores, lo que conduce a su fragilización bajo determinadas condiciones de trabajo. Sin embargo, el problema puede reducirse o eliminarse mediante la adecuada aplicación de tratamientos térmicos que homogenicen la composición química de la misma [35].

Las aleaciones $\alpha + \beta$ muestran tanto fase α como fase β en su microestructura debido a que tiene elementos estabilizadores de ambos tipos. Estas aleaciones presentan mayor dureza que las aleaciones α debido a la presencia de la fase β . La resistencia mecánica de dichas aleaciones se puede incrementar mediante tratamientos térmicos. Además, presentan una excelente resistencia a la corrosión en diferentes medios agresivos. Por estas razones, son ampliamente utilizadas como materiales estructurales [36].

Un resumen las principales aleaciones de titanio y sus propiedades según su microestructura se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Resumen de las principales aleaciones de titanio.

Tipo y propiedades de las aleaciones	α casi α	$\alpha+\beta$	β casi β
α -estabilizadores	Al, Sn, Ga, Zr, C, O y N	-	-
β -estabilizadores	-	-	V, Mo, Nb, Ta y Cr
Tipo de material	Ti comercial puro Ti5Al2.55Sn Ti5Al6Sn2Zr1Mo Ti8Al1Mo1V	Ti6Al4V Ti5Al2Fe Ti5Al4Mo2Fe Ti5Al3Mo4Zr Ti6Al7Nb Ti6Al6V2Sn Ti6Al2Sn4Zr6Mo	Ti3Al8V6Cr4Mo4Zr Ti4.5Al3V2Mo2Fe Ti5Al2Sn2Zr4Mo2Fe Ti6Al6Fe3Al Ti10V2Fe3Al Ti13V11Cr3Al Ti15V3Cr3Al3Sn Ti35V15Cr Ti8Mo8V2Fe3Sn Ti11.5Mo6Zr4.5Sn Ti30Mo Ti40Mo Ti13Nb13Zr Ti25Pd5Cr Ti20Cr0.2Sn Ti30Ta
Temperatura de transición a la fase β	Alta ←————→ Baja		
Densidad específica	Baja —————→ Alta		
Resistencia a temperatura ambiente	—————→		
Dureza a temperatura ambiente	—————→		
Módulo elástico	←————		
Ductibilidad	←————		
Dureza por envejecimiento	—————→		
Resistencia térmica	—————→		
Mojabilidad	—————→		
Resistencia a altas temperaturas	←————		
Formabilidad plástica	←————		
Sensibilidad a la tensión	←————		
Formabilidad superplástica	←————		
Resistencia a la deformación por fluencia lenta	—————→		

1.2.2 Aleaciones de aluminio.

El aluminio y sus aleaciones son utilizados en diferentes industrias por sus buenas propiedades mecánicas, elevada resistencia a la corrosión, baja densidad y moderado coste [37]. Al igual que el titanio y sus aleaciones, se emplea principalmente en la industria del transporte, y sobre todo, en la aeroespacial. Sin embargo, su baja resistencia al desgaste disminuye el número de sus posibles usos industriales por lo que es necesario recurrir a tratamientos superficiales para mejorar su comportamiento. Como en el caso del titanio, la TSL puede ser una alternativa viable para aumentar su resistencia al desgaste sin disminuir sus propiedades mecánicas y/o de resistencia a la corrosión.

Existen más de 300 aleaciones de aluminio registradas y en la actualidad se están desarrollando otras destinadas a nuevas aplicaciones o a sustituir las existentes. La designación de las aleaciones se basa en los elementos aleantes, siendo el primer número el que identifica al elemento mayoritario de su composición. En la tabla 4 [38] se muestran las distintas series de aleaciones de aluminio con sus características.

Tabla 4. Características de las aleaciones de aluminio según su serie.

Serie	Elemento principal	Ventajas.	Desventajas	Aplicaciones
1XXX	Aluminio	Excelente resistencia a la corrosión, elevada conductividad eléctrica y térmica, fácil de procesar	Baja resistencia.	Intercambiadores de calor; conductores eléctricos y capacitores; aplicaciones arquitectónicas y decorativas; embalaje
2XXX	Cobre	Buena relación resistencia-peso, excelente maquinabilidad, además de propiedades mecánicas mejorables mediante solubilización y envejecimiento.	Baja resistencia a la corrosión, susceptibilidad al ataque intergranular. Mala soldabilidad - excepto la 2219-	Llantas de camiones y aviones, suspensión en automoción, fuselaje y fabricación de las alas en aviones. Partes estructurales que requieren una elevada resistencia a la temperatura de hasta 288°K.
3XXX	Manganeso	20% más de resistencia que la serie 1xxx y excelente maquinabilidad	Las aleaciones -3003, 3X04, y 3105- poseen una resistencia moderada.	Fabricación de contenedores alimentarios, muebles, señales de tráfico y tejados.
4XXX	Silicio	Excelente soldabilidad y desde el punto de vista arquitectónico, altas concentraciones de Si producen aleaciones anodizadas de color negro.	No son tratables térmicamente.	La aleación 4032, presenta una elevada resistencia al desgaste que le hace ser idónea para la fabricación mediante forja de pistones para motores.
5XXX	Magnesio	Alta resistencia, buena soldabilidad y excelente resistencia a la corrosión en presencia en ambientes marinos	Las aleaciones con contenidos de Mg>3.5% presentan algunas limitaciones en el trabajado en frío y caliente (65°).	Arquitectónicas, ornamentales, tanques criogénicos; grúas; barcos y estructuras en automoción
6XXX	Silicio y Magnesio	Tratables térmicamente, buena soldabilidad, conformabilidad, maquinabilidad y resistencia a la corrosión.	Resistencia media menor que 2xxx y 7xxx	Arquitectónicas, fabricación de cuadros de bicicletas, estructuras soldadas, y equipos de transporte.
7XXX	Cinc	Tratables térmicamente, alta resistencia en T6, buena soldabilidad, conformabilidad, maquinabilidad, resistencia a la corrosión y resistencia a la CBT.	Baja resistencia a la corrosión.	Fabricación de estructuras aeronáuticas, equipos móviles y aplicaciones que requieran una elevada resistencia.

A parte de los elementos aleantes presentes en las aleaciones, los tratamientos térmicos afectan a las propiedades mecánicas y de resistencia frente a la corrosión de las mismas. En la tabla 5 [39, 40] se muestra la nomenclatura utilizada para identificar los tratamientos térmicos empleados en las aleaciones de aluminio.

Tabla 5. Tratamientos térmicos de las aleaciones de aluminio.

Nomenclatura	Tratamientos
F	Estado en bruto
O1	Recocido a elevada temperatura y enfriamiento lento.
O2	Sometido a tratamiento termomecánico.
O3	Homogeneizado, tratamiento de difusión a alta temperatura.
H1	Endurecido por deformación hasta obtener el nivel deseado.
H2	Endurecido en exceso por deformación y recocido parcial.
H3	Acritud y estabilizado.
H4	Acritud y lacado o pintado. Son aleaciones endurecidas en frío y que pueden sufrir un cierto recocido en el tratamiento de curado de la capa de pintura o laca dada.
W	Solución tratada térmicamente. Se aplica a materiales que después de recibir un tratamiento térmico quedan con una estructura inestable y sufren envejecimiento natural.
T0	Solubilización o solución de la forja.
T1	Templada desde la T de conformación en caliente y envejecida de forma natural
T2	Tratamiento de solubilización, temple, deformación en frío y envejecida. También hasta alcanzar una condición estable.
T3	Tratamiento de solubilización, temple y envejecida. También hasta alcanzar una condición estable. Similar a T3 pero sin el trabajo en frío.
T4	Solubilización o solución, a continuación el temple y finalizando con un envejecimiento natural
T5	Temple desde Temperatura de conformación en caliente y maduración artificial
T6	Tratamiento de solubilización, temple y envejecida artificialmente.
T7	Tratamiento de solubilización, temple y sobre-envejecimiento hasta su completa estabilización. Son envejecidas artificialmente hasta más allá del límite de máxima resistencia mecánica con el objeto de controlar alguna característica especial
T8	Tratamiento de solubilización, temple, deformación en frío y envejecida artificialmente
T9	Tratamiento de solubilización, temple, envejecida artificialmente y trabajada en frío.
T10	Templada desde la temperatura de conformación en caliente, trabajado en frío y envejecido artificialmente hasta una condición sustancialmente estable.

1.2.3. Efecto de la texturización superficial por láser en el comportamiento frente a la corrosión y tribológico de las aleaciones de Ti y Al.

La TSL permite mejorar las propiedades superficiales de las aleaciones tratadas, especialmente su resistencia al desgaste sin disminuir su capacidad de protección frente a la corrosión.

Comportamiento frente a la corrosión

Es conocido desde finales de los 70, que los tratamientos superficiales con láser se pueden utilizar para modificar la estructura y eliminar defectos que pudieran provocar fallos posteriores en condiciones de servicio. Desde un punto de vista de

corrosión, este tipo de tratamientos -principalmente de calentamiento y fusión- permiten la disolución de inclusiones y segundas fases que pudieran disminuir la resistencia a la corrosión de distintas aleaciones. La literatura sobre este tipo de tratamientos es muy abundante [41-45]. Sin embargo, la investigación es más limitada en cuanto al efecto que los cambios topográficos realizados con láser tienen sobre el comportamiento frente a la corrosión. Hay que tener en cuenta que, a diferencia de cuando se trata toda la superficie, y por tanto, nos encontramos con una estructura homogénea en la zona tratada, en los procesos de TSL vamos a encontrarnos con zonas tratadas y no tratadas en la misma superficie, lo que da idea de la complejidad del sistema desde el punto de vista electroquímico.

Por tanto, y aunque la fusión superficial es una forma de texturizar, no se considera en esta introducción debido a que actualmente se entiende por texturización un cambio topográfico localizado. Aun así, el empleo de diferentes láseres cortos y ultracortos ha permitido que incluso tratamientos más tradicionales como los de fusión, doten al material de una microestructura diferente como resultado de la alta energía del pulso y el pequeño tiempo de interacción haz/material. Este cambio microestructural puede mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones tratadas.

Para la mayor parte de las aleaciones tanto de titanio como de aluminio, los trabajos publicados en la bibliografía se centran en la producción de cordones para mejorar las características superficiales del material. Yue y colaboradores [46] consiguieron aumentar la resistencia a la corrosión el Ti6Al4V en un medio ácido mediante la formación en la superficie de cordones solapados en distintas atmósferas con un láser de excímero con pulsos de 25 nanosegundos. En atmósfera inerte, el aumento de la resistencia frente a la corrosión de la aleación de titanio se debía a la formación de la fase α' -acicular durante el tratamiento. Por otro lado, cuando el tratamiento se realizaba en atmósfera de N_2 se formaba una capa de TiN responsable de la mejora a la resistencia frente a la corrosión.

De forma análoga, Khosroshahi y colaboradores [47] observaron que los cordones solapados generados en aire y con un láser de microsegundos mejoraban la resistencia frente a la corrosión de la aleación de Ti6Al4V en un medio fisiológico simulado. No obstante, en este caso la mejora de la resistencia frente a la corrosión se

debía a la formación de un óxido de origen térmico generado durante el tratamiento que presenta mayor estabilidad en comparación con los óxidos nativos.

Similarmente, en el caso de las aleaciones de aluminio, los tratamientos de modificación superficial mediante láseres continuos han demostrado su eficacia en la mejora de su resistencia frente a la corrosión, principalmente reduciendo su susceptibilidad a la corrosión intergranular y exfoliación. Chong y colaboradores [48] determinaron que un grado de solapamiento de los cordones del 75% ofrecía los mejores resultados en términos de resistencia frente a la corrosión en un medio salino. Posteriormente, Kalita y colaboradores [49] emplearon un láser de fibra continuo y una atmósfera inerte para aumentar la resistencia a la corrosión de la 2024-T351 en un medio salino. De acuerdo con sus resultados, un alto grado de solapamiento de los cordones evitaba la formación de fase θ -Al₂Cu. Igualmente, Yuan y colaboradores [50] indicaban que conseguían mejorar la resistencia frente a la exfoliación del aluminio 2024-T3 en una solución de HNO₃+NaCl mediante la generación de cordones solapados producidos con un láser de excímero de nanosegundos en atmósfera reactiva de aire. Resultados similares se han encontrado en una aleación 2050-T8 tratada con láser [51].

No obstante, si no se controlan adecuadamente los parámetros de procesado por láser se pueden generar defectos superficiales e inducir la dispersión de segundas fases (por ej. θ -Al₂Cu) que pueden causar un ataque localizado por picaduras [43, 52].

En la bibliografía reseñada anteriormente puede comprobarse que todos los trabajos estudian el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones tratadas en toda su superficie de forma homogénea. Sin embargo, los estudios referentes a la influencia de la texturización superficial por láser en el comportamiento frente a la corrosión de estas dos aleaciones son muy escasos. Jeong y colaboradores [53] indican que es posible aumentar la resistencia frente a la corrosión de la aleación de titanio mediante la texturización superficial de patrones de cráteres con un láser de zafiro de femtosegundos producidos en atmósfera de aire. La mejora en la resistencia frente a la corrosión se debe a los óxidos que se forman durante el tratamiento.

En el caso de la aleación de aluminio, Tsaragkarakis y colaboradores [54] indican que es posible disminuir la susceptibilidad a la corrosión localizada del aluminio 2024-T3 durante 6 horas en un medio salino por la generación de un patrón de

cráteres con un láser de Nd:YAG de μs . La redisolución de los intermetálicos y las segundas fases reducía la susceptibilidad al ataque localizado.

El resto de trabajos encontrados en la bibliografía recogen de manera tangencial el comportamiento frente a la corrosión de ambas aleaciones texturizadas por láser, por lo que procederemos a su discusión en el contexto de los resultados encontrados.

Comportamiento tribológico.

Desde la década pasada y hasta la actualidad, el mayor interés por la texturización superficial por láser se ha centrado en la mejora de las propiedades tribológicas de los materiales, y en especial su empleo conjuntamente con lubricantes.

La idea de la TSL es que las texturas generadas puedan servir para “almacenar” lubricante y que este se vaya liberando según se necesite. Los principales estudios se han realizado con patrones de cráteres. Así, patrones de cráteres junto con un lubricante líquido mineral del tipo de poli-alfa-olefinas, mejoraban la resistencia al desgaste de la aleación Ti6Al4V ya que los cráteres actuaban como reservorios de lubricante.

Igualmente, Hu y colaboradores [55] observaron que superficies con diferentes densidades de patrones de cráteres generados con un láser de nanosegundos mejoraban las propiedades tribológicas del Ti6Al4V al combinarse con un lubricante líquido base aceite. En este caso, los autores emplearon dos tipos de lubricante con diferente viscosidad. Las superficies texturizadas presentaban un comportamiento tribológico mejor que las no texturizadas, obteniéndose un mejor comportamiento frente al desgaste con los lubricantes de mayor viscosidad.

Estos mismos autores en [56] demostraron que los patrones de cráteres con una alta densidad por unidad de área en combinación con un lubricante sólido como es el disulfuro de molibdeno, MoS_2 , presentaban un buen comportamiento a fricción y a desgaste. Por el contrario, Ripoll y colaboradores [57] texturizando Ti6Al4V con un láser de nanosegundos, encontraron que a mayor densidad de patrones de cráteres lubricados con MoS_2 , no se obtenía un incremento de la duración del lubricante ni tampoco una reducción del coeficiente de fricción. Esta discrepancia de resultados hace que uno de los objetivos de la presente tesis sea determinar el efecto de la densidad de patrones en el comportamiento tribológico de esta aleación.

Al igual que se describió anteriormente para la aleación de Ti6Al4V, la combinación de una superficie texturizada y el empleo de un lubricante parece que podría mejorar las propiedades tribológicas de las aleaciones de aluminio. Hu y colaboradores [58] mejoraron la resistencia al desgaste de una aleación de Al-Si lubricada con MoS₂, mediante la generación de patrones de cráteres con un láser de Nd: YAG de nanosegundos. Similarmente a lo encontrado para la aleación de Ti6Al4V, los patrones con la mayor densidad de cráteres por unidad de área mostraban mejor resistencia al desgaste porque las texturas actúan como reservorios de lubricante. Posteriormente, los mismos autores repitieron los tratamientos en la aleación 2024-T3 consiguiendo excelentes resultados al combinar patrones de cráteres con un lubricante líquido (polialfaolefinas) [59].

Por tanto, los estudios sobre texturización superficial con láser se han centrado casi exclusivamente en la generación de patrones tipo cráter, siendo prácticamente inexistentes los estudios relativos a otro tipo de patrones.

1.3. Ensayos de caracterización.

En esta parte del capítulo se describen brevemente los ensayos de caracterización electroquímica y tribológica empleados en la presente tesis doctoral.

1.3.1. Técnicas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas se caracterizan por la aplicación de una señal sobre el potencial de corrosión y el análisis del sistema ante dicha perturbación. Cuanto menor es la amplitud de la señal aplicada menos se perturbará el sistema por lo que se obtendrá una información más real sobre su comportamiento. Las técnicas electroquímicas se pueden dividir en dos grupos de acuerdo con la señal de perturbación que se aplique al sistema: técnicas de corriente continua (CC) y técnicas de corriente alterna (CA).

El ensayo más sencillo, en el que no se aplica ninguna perturbación, es la medida del potencial a circuito abierto o potencial de corrosión con el tiempo. En este caso, el sistema electroquímico se deja evolucionar de forma natural y se recoge el potencial con una frecuencia definida durante un tiempo determinado. Este parámetro no proporciona información sobre la cinética de corrosión del material pero indica la tendencia del material a corroerse en un medio determinado. Para obtener información

sobre la cinética de corrosión es necesario recurrir a técnicas que perturban el equilibrio del sistema electroquímico, bien mediante la aplicación de una señal de potencial o de corriente.

Técnicas de Corriente continua.

Las técnicas de corriente continua se basan en perturbar el sistema mediante la aplicación de una C.C y recoger la señal generada por el sistema. Dependiendo de cómo varía el valor de la perturbación durante el ensayo, se dividen en ensayos estáticos y ensayos dinámicos según si la perturbación aplicada es constante o varía con el tiempo.

De todos los ensayos con corriente continua, en esta Tesis Doctoral se han utilizado curvas de polarización cíclica que es un ensayo dinámico en el que se aplica un potencial. La variación del potencial con el tiempo se denomina velocidad de polarización. La elección de este parámetro es muy importante ya que para que el ensayo sea válido, esta velocidad debe ser lo suficientemente lenta como para que entre dos potenciales aplicados consecutivamente, transcurra el tiempo necesario para que el sistema alcance de nuevo el estado estacionario. Este ensayo permite determinar la velocidad de corrosión de un sistema. No obstante, esta técnica únicamente proporciona información de la etapa más lenta ya que la velocidad del proceso de corrosión está gobernada por el proceso de relajación más lento [60].

Técnicas de Corriente Alterna.

La espectroscopía de impedancia electroquímica es la técnica de corriente alterna más empleada porque proporciona información sobre el mecanismo de corrosión del sistema. Este tipo de ensayo se basa en el estudio de la respuesta de un metal al ser perturbado con una señal sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable. Además, no polariza de manera permanente el sistema, y por lo tanto, es un ensayo no destructivo [61, 62].

El presente trabajo se ha centrado principalmente en la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica por lo que a continuación se revisa de una manera más exhaustiva los fundamentos de la técnica.

Para que los ensayos de impedancia sean aceptables se deben cumplir las siguientes condiciones [61]:

- Causalidad: La respuesta recogida debe ser únicamente debida a la perturbación impuesta al sistema.
- Linealidad: La relación entre la respuesta y la perturbación debe poder expresarse mediante una ecuación lineal. Para determinar experimentalmente si el sistema es lineal, se emplean señales con distintas amplitudes. Si los espectros son independientes de la amplitud de polarización se dice que el sistema es lineal.
- Estabilidad: El sistema debe recobrar el equilibrio original una vez finalizada la perturbación.

Generalmente, la perturbación impuesta es una diferencia de potencial que se aplica en torno al potencial de corrosión (1):

$$V = V_o \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1)$$

Donde V es la diferencia de potencial que se aplica en el sistema en un momento dado, V_o es la amplitud de la señal, ω es la frecuencia de la perturbación que es $2\pi f$, siendo f es la frecuencia y t es el tiempo. V_o debe ser lo suficientemente pequeño para que se cumpla la condición de linealidad.

La respuesta recogida es una intensidad sinusoidal que corresponde a la ecuación (2):

$$I = I_o \cdot \sin(\omega \cdot t + \theta) \quad (2)$$

Donde, I es la intensidad registrada, I_o es la amplitud de intensidad y θ es el ángulo de fase.

La impedancia de un sistema fisicoquímico se define como (3).

$$Z = V/I$$

$$Z(\omega) = Z \cdot e^{\sqrt{j} \cdot \theta} \quad (3)$$

Donde, $Z(\omega)$ es la impedancia en función de la frecuencia, Z es el módulo de la impedancia y j es el número imaginario $\sqrt{-1}$ [61, 62]. Esta ecuación (3) relaciona la perturbación de entrada con la señal de salida.

Esta técnica permite obtener información sobre todos los procesos elementales que se engloban en el proceso global de corrosión ya que cada uno de los procesos sucederá a la frecuencia que corresponda a su tiempo de vida media. En el rango de las frecuencias bajas se pueden estudiar los procesos que implican transferencia de masa y las resistencias asociadas con el crecimiento de óxidos y con fenómenos de adsorción electroquímica. En el rango de las altas frecuencias, la impedancia del sistema estará dominada por la resistencia del electrolito [63].

La amplitud de la perturbación, V_o , es el parámetro más importante en los ensayos de impedancia. El valor de amplitud depende del sistema electroquímico que se está evaluando. Así pues, para la mayoría de los sistemas se recomienda emplear amplitudes entre 5 -10 mV pico a pico [64].

La interpretación de los espectros de impedancia se realiza mediante circuitos equivalentes que proporcionan un sentido físico a la señal eléctrica que recogemos durante el ensayo. No obstante, un mismo espectro puede correlacionarse con diferentes circuitos válidos teóricamente pero físicamente ilógicos. Por esta razón, la espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica que necesita de otras para ser verificada.

Los espectros de impedancia electroquímica se representan de varias formas. Normalmente, se usan los diagramas de Nyquist y de Bode para representarlos. En la figura 2 se observan ejemplos de estos diagramas. En los diagramas de Nyquist se representa $-j \cdot Z''$ siendo Z'' la parte imaginaria de la impedancia, frente a la parte real, Z' , figura 2a. En los diagramas de Bode se representan la variación del módulo de la impedancia $|Z|$, figura 2b, o el ángulo de fase, figura 2c, con la frecuencia, f [62, 63].

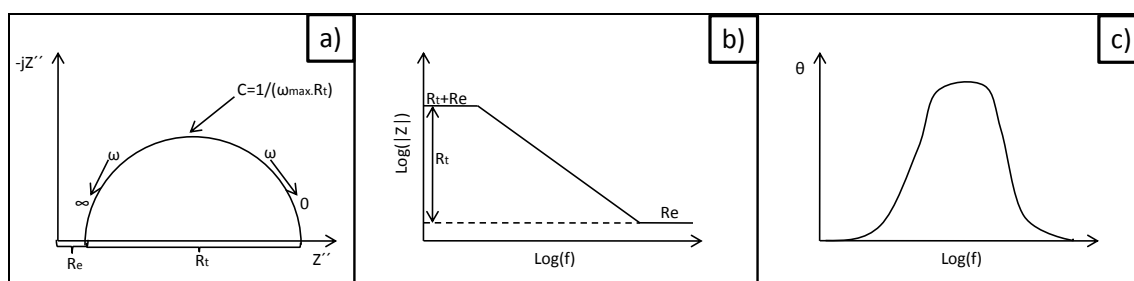


Figura 2. Diagramas de a) Nyquist, y de Bode del b) módulo de la impedancia y c) ángulo de fase.

En la tabla 6 se muestran el valor de la impedancia para cada uno de los elementos que generalmente forman parte del circuito equivalente, y la ecuación que relaciona para cada uno de ellos la corriente recogida con el potencial aplicado.

En el caso de la resistencia, la impedancia es independiente del ángulo de fase. En cuanto los condensadores, la impedancia disminuye con el aumento de la frecuencia y desfasa la corriente un ángulo de -90° . En el caso de los inductores, su impedancia aumenta con la frecuencia y la corriente se desfasa un ángulo de 90° .

Tabla 6. Elementos comunes en los circuitos.

Componente	Corriente vs Potencial	Impedancia
Resistencia	$E = I \cdot R$	$Z_R = R$
Capacidad	$I = C \cdot \left(\frac{dE}{dt}\right)$	$Z_c = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C}$
Inductancia	$E = L \cdot \left(\frac{di}{dt}\right)$	$Z_L = j \cdot \omega \cdot L$

El comportamiento de un sistema en donde únicamente se da un proceso de transferencia de carga viene representado por el circuito de Randles, figura 3a, y su diagrama de Nyquist se ve en la figura 3b. El circuito está constituido por la resistencia del electrolito, R_e , que engloba todas las resistencias que puede haber desde el electrodo de trabajo al de referencia, como por ejemplo la resistencia de la propia de la disolución o las capas formadas en la superficie del metal. La resistencia que es la que lleva asociado el flujo neto de electrones, es la resistencia de transferencia de carga, R_{ct} . Esta resistencia proporciona la velocidad de corrosión del sistema. El último elemento en conformar el circuito es un condensador, C_d , que representa la doble capa electroquímica y se produce por la reordenación de cargas en la superficie del metal cuando se sumerge en la disolución [65].

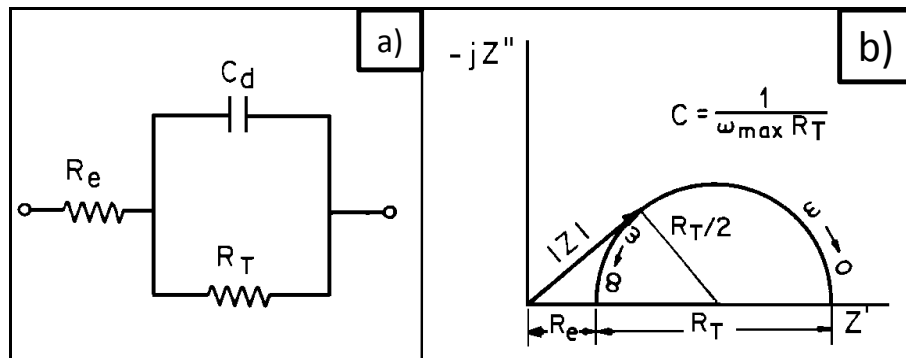


Figura 3. a) Circuito equivalente de Randles y b) su diagrama de Nyquist.

En el caso de que en el sistema también se produzcan procesos de transporte de la masa por difusión, dificultad debida al acceso a la superficie de uno de los reactivos, como el O_2 , por la geometría o por la formación de productos de corrosión sobre la misma, en el circuito se debe introducir un elemento que contemple este proceso de difusión. Esta impedancia difusiva se representa en el circuito mediante un elemento que se incluye en la rama paralela al condensador y que va en serie con la resistencia de transferencia de carga. Normalmente, este elemento se representa como Z_w o W y es conocido como impedancia de Warburg. La Z_w se define con la siguiente ecuación(4) [62]:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - \frac{\sigma j}{\sqrt{\omega}} \quad (4)$$

Donde, σ es el coeficiente de Warburg que está determinado por las concentraciones y coeficientes de difusión de las especies oxidadas y reducidas. Normalmente, la R_{ct} y la Z_w se engloban en la impedancia farádica, Z_f . En la figura 4 se exhibe el a) circuito equivalente que se emplea para simular este comportamiento y el b) diagrama de Nyquist en el que se observa la aparición de una cola de difusión en el rango de bajas frecuencias, generalmente para frecuencias menores a 1Hz [62].

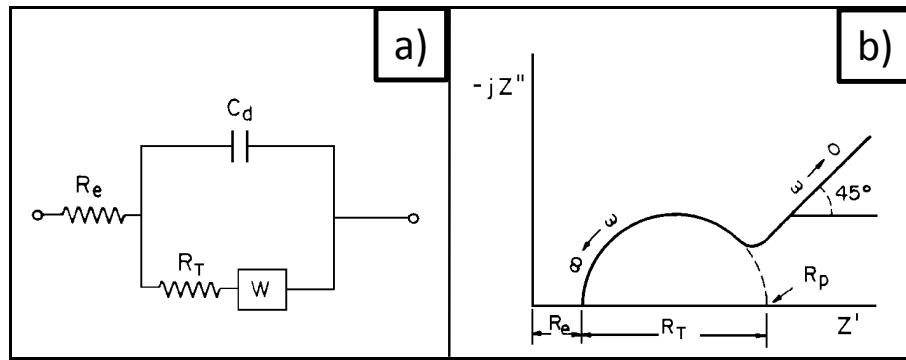


Figura 4. a) Circuito equivalente y b) diagrama de Nyquist para un sistema con un proceso de difusión

Dependiendo de la relación R_T/σ se puede determinar el mecanismo que controla el proceso de corrosión[39]:

- R_T/σ es mayor de 10, el proceso está controlado por la transferencia de carga
- R_T/σ es menor de 0.1, la difusión controla el proceso de corrosión

- R_t/σ es similar a 1, será un proceso mixto, ambos procesos, difusión y transferencia de carga, tienen una velocidad similar.

En el caso anteriormente comentado la difusión ocurre en una capa difusiva de espesor infinito. No obstante, la difusión también puede suceder en capas de espesor finito. En este caso, la impedancia relacionada con el proceso de difusión se representa por un condensador en paralelo con una resistencia y en el diagrama de Nyquist se observa como la cola de difusión se curva hacia el eje real de la impedancia, describiendo un segundo semicírculo. Dependiendo de cuál sea el proceso predominante, la transferencia de carga o la difusión, varía el tamaño de los semicírculos que aparecen en el diagrama de Nyquist, figura 5.

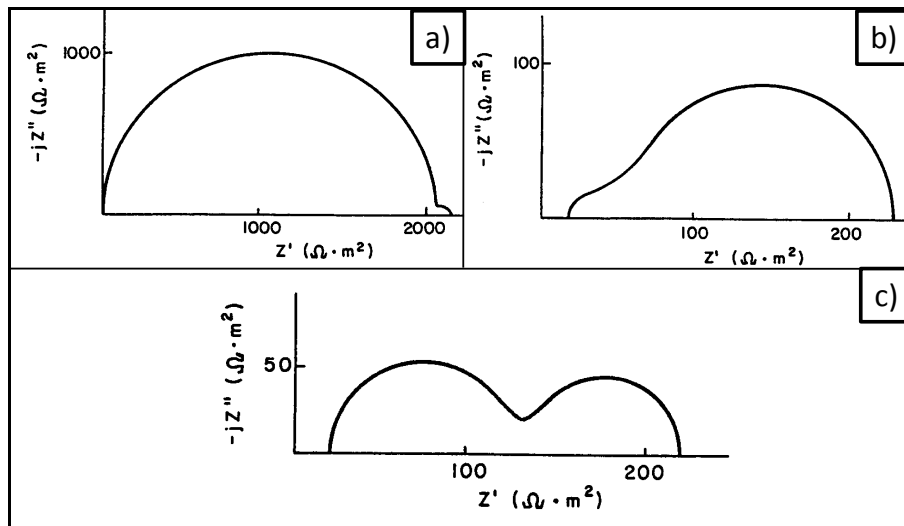


Figura 5. Diagramas de Nyquist de un proceso controlado por a) transferencia de carga, b) difusión y c) mixto.

En otros casos, en la respuesta de un sistema influyen otros factores debidos a las imperfecciones en los procesos de la interfase metal/electrolito generadas por diversos hechos, como: la distribución heterogénea de la corriente en el electrodo de trabajo, la rugosidad superficial microscópica, existencia de poros en las capas protectoras o en productos de corrosión, resquicios generados en recubrimientos orgánicos o por cuerpos sólidos situados sobre el electrodo de trabajo o simplemente cuando el área del electrodo de trabajo es demasiado grande con respecto al electrodo auxiliar empleado [66]. En todos estos casos, en los diagramas de Nyquist se observa un semicírculo deprimido, distinguiéndose mejor su presencia en los diagramas de Bode de ángulo de fase por su mayor sensibilidad [66]. McCafferty [67] propuso distintos

métodos gráficos para obtener el valor de la capacidad y el grado de depresión del semicírculo.

Un proceso que puede modificar el espectro de impedancia es la adsorción y desorción de especies intermedias en la superficie. La existencia de estos fenómenos se refleja en el diagrama de Nyquist mediante la aparición de un segundo semicírculo asociado a esta constante de tiempo. En la figura 6a se muestra el circuito equivalente que corresponde a este sistema, donde R_a y C_a están relacionados con el proceso de adsorción. Según los valores de R_a y C_a el semicírculo presenta diferentes formas en el diagrama de Nyquist. Así pues, si ambos valores son positivos (Figura 6b) el semicírculo está por encima del eje real, mientras que si son negativos (Figura 6c) el semicírculo está en la parte negativa de este eje. Otra circunstancia es cuando la resistencia tiene diferente signo que la capacidad, (Figura 6d). En este caso, el inicio del semicírculo de adsorción se encuentra en la parte negativa del eje real [68].

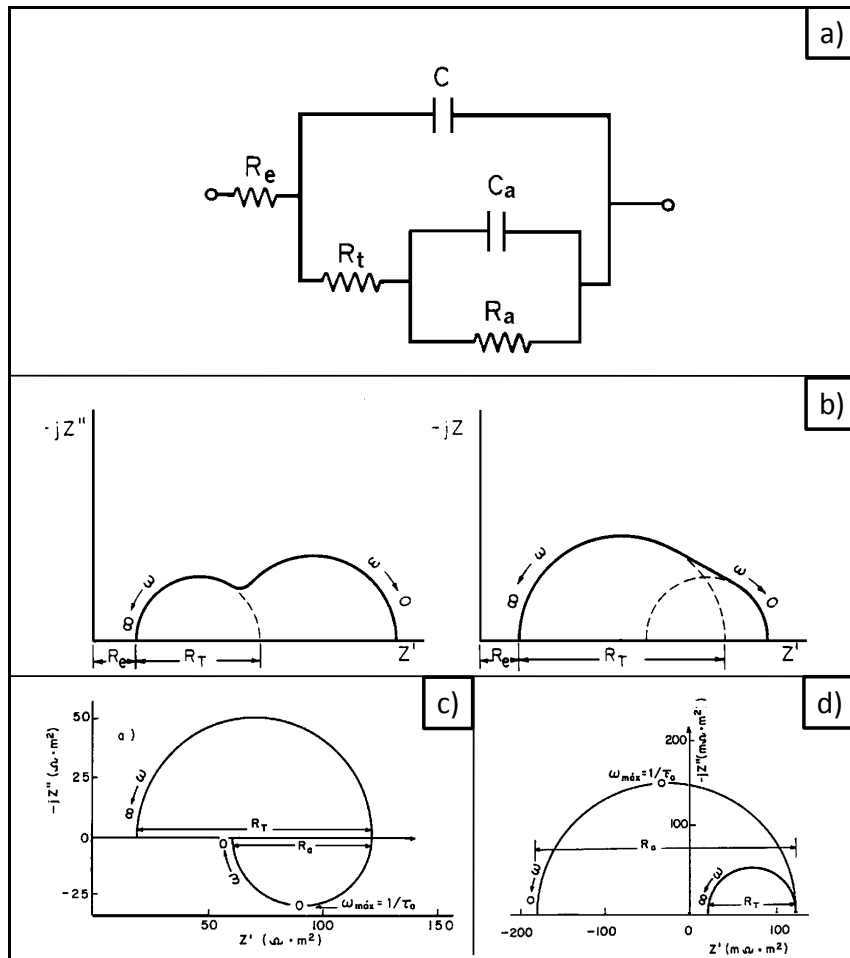


Figura 6. a) circuito equivalente de un sistema con adsorción y desorción de especies, y diagramas de Nyquist cuando R_a , C_a son b) mayores que cero, c) menores de cero y d) $R_a > 0$ y $C_a < 0$.

A pesar de los distintos modelos que se emplean para explicar el comportamiento de los materiales metálicos, los sistemas reales raramente muestran la respuesta ideal que se espera para una reacción electroquímica; esto es, no se comportan de acuerdo con el comportamiento ideal representado por Randles. Por esta razón, se introdujeron los elementos de fase constante –CPE acrónimo del inglés “constant phase element”- que tratan de explicar algunas desviaciones del comportamiento ideal que se producen en sistemas reales. Dicho elemento del circuito se define mediante la siguiente ecuación (5) [69]:

$$CPE = \frac{1}{[Q.(j.w)^n]}(5)$$

Donde, Q es el módulo del CPE y n es el exponente. Este último factor determina el comportamiento fisicoquímico de CPE de la siguiente manera [69]:

- n es 0, el CPE representa una resistencia, $R = \frac{1}{Q}$
- n es 0.5, el CPE es una impedancia de Warburg, $Z_w = \frac{1}{\sqrt{2.Q}}$
- n es 1, el CPE es un condensador, $C = Q$
- n es -1, el CPE es un inductor, $L = \frac{1}{Q}$

Así pues, mediante la simulación de los espectros de impedancia electroquímica se pueden distinguir los diferentes procesos que están presentes en el mecanismo global de corrosión.

1.3.2. Ensayos tribológicos.

La tribología es la ciencia que estudia los fenómenos de fricción y desgaste que se dan entre dos o más superficies en movimiento relativo entre ellas [70]. Su nombre griego proviene de tribo que significa frotar o rozar y logía que significa ciencia. Aunque el término tribología fue acuñado por primera vez en 1966 por los científicos David Tabor y Peter Jost, no fue empleado ampliamente hasta 1985 [71]. La tribología es una ciencia multidisciplinar que involucra el estudio de diferentes propiedades de los materiales para poder comprender los procesos de desgaste, como son: las propiedades químicas, físicas, de diseño, mecánicas, etc...; y también estudia los efectos de los lubricantes en la fricción y desgaste [70, 72].

A continuación se describen los principales tipos de desgaste diferenciando primeramente entre desgaste “en seco” y desgaste con lubricación. En el primero de los casos, existen varios modos de clasificar el desgaste pero uno de los más comunes es el que divide los tipos de desgaste en adhesivo, abrasivo, por fatiga o por erosión, con diferentes variaciones específicas por el tipo de movimiento e interacciones con otros efectos como pueden ser los fenómenos corrosivos.

El *desgaste adhesivo* se produce por la unión (microsoldadura) de las asperezas superficiales presentes en ambas superficies del par tribológico debido a la presión local sobre ellas y su posterior rotura y desprendimiento debido al movimiento de los cuerpos. La adherencia entre las microasperezas está determinada por diferentes propiedades químicas de los dos materiales en contacto puesto que la fuerza de adherencia depende de los enlaces químicos y de fenómenos de difusión sólida que se pueden establecer entre ellos y por otro lado, la rotura está determinada por las propiedades mecánicas [73].

El *desgaste abrasivo* es característico de la presencia de asperezas muy duras en uno de los cuerpos (abrasión por dos cuerpos) o partículas muy duras entre los dos cuerpos (abrasión por tres cuerpos) lo que conlleva un desgaste del material más blando. Dependiendo de las propiedades de los materiales involucrados en el desgaste abrasivo, el mecanismo de desgaste puede ser por deformación plástica o por fractura. A su vez, la deformación plástica del material puede ser de tres formas diferentes: arado, cuña o cortado. La deformación plástica por arado se caracteriza por formarse una serie de surcos con crestas en sus bordes. La pérdida de material y la formación de partículas de desgaste se producen por un mecanismo de fatiga a bajos ciclos. Durante el ensayo se producen pequeñas grietas que se unen causando el desprendimiento de partículas. La forma de cuña sucede cuando la relación de la resistencia al cizallamiento de la interfase con la resistencia de cizallamiento del interior del material es del orden de 0.5-1.0. En este caso, sólo se desarrolla un surco de desgaste y el material desplazado se acumula en la dirección del deslizamiento. La deformación plástica por corte ocurre cuando la aspereza o partícula abrasiva tiene una geometría particular, ángulo de ataque, y el material es eliminado en forma de pequeños fragmentos que son similares a las rebabas que se forman al cortar el metal [74].

El *desgaste por fatiga* es la pérdida de material debida a la formación y propagación de grietas inducidas por fatiga debido a las deformaciones producidas por la carga cíclica que induce el movimiento repetitivo entre los cuerpos. La pérdida de material sucede rápidamente a partir de un número determinado de ciclos de fatiga, una vez que la grieta ha crecido hasta una cierta longitud crítica. En otras palabras, la superficie no pierde material hasta un número determinado de ciclos, momento tras el cual, el desgaste de material es drástico. Los mecanismos involucrados en este tipo de desgaste son tanto adhesivos como abrasivos cuando se realizan en seco. Sin embargo, este tipo de desgaste puede producirse también en medios lubricados. En presencia de lubricante el tipo de desgaste por fatiga puede ser dinámico, que se caracteriza por una ruptura del material por debajo de su superficie, o por fatiga estática, por la generación de grietas producidas debido la acción química del lubricante o debido al movimiento del fluido sobre las superficies de los cuerpos. Las grietas formadas por reacción química del fluido crecen lentamente, mientras que las grietas generadas por flujo del lubricante tienen un crecimiento rápido [75].

El *desgaste por frotamiento* es un tipo particular de desgaste que tiene lugar cuando el movimiento de los cuerpos es de pequeña amplitud. Este desgaste puede ir asociado a otros según las condiciones de trabajo, como por ejemplo fatiga (los cuerpos están en vibración) o *frotamiento corrosivo* (los cuerpos están en medios líquidos agresivos) [76].

Por último, señalar un par de tipos de desgaste más como son el erosivo, producido por el impacto de partículas sobre la superficie de un material, o el desgaste por cavitación, producido por la presión mecánica de las ondas de choque de burbujas implosionando en medios líquidos [77].

Cuando existe una combinación del desgaste mecánico con otros fenómenos del ambiente donde están los materiales en movimiento se produce el desgaste químico. Este tipo de desgaste se produce por la reacción del material con elementos reactivos de medio. Generalmente, en la atmósfera de aire, el tipo de desgaste suele ser *desgaste oxidativo*. En medios acuosos, se puede producir otro tipo de desgaste químico, conocido como *tribocorrosión*. En este caso, tiene lugar una interacción sinérgica entre la corrosión y el desgaste mecánico del material. El desgaste mecánico elimina la capa pasiva protectora del metal dejando así parte del material desprotegido en el medio

agresivo. Durante la formación de una nueva capa pasiva puede haber por tanto una corrosión acelerada por el desgaste. Por otro lado, la corrosión del metal puede modificar la fricción y el desgaste del material [76].

Los ensayos tribológicos diseñados para medir el coeficiente de fricción - parámetro adimensional que expresa la oposición al movimiento que ofrecen las superficies de cuerpos en contacto y que depende del par de fricción, además de otros muchos factores como la temperatura, el acabado superficial, la velocidad de deslizamiento, etc...- y la pérdida de material por desgaste se pueden clasificar de diferentes maneras, siendo la clasificación según la geometría del movimiento entre los cuerpos la más común. En esta clasificación el movimiento puede ser por deslizamiento, por rodamiento, por erosión, por vibración o por una combinación entre ellos. Además, el movimiento puede ser unidireccional (solo movimiento en una dirección) o bidireccional (movimiento recíproco de ida y vuelta de un cuerpo sobre el otro). Un esquema de los diferentes movimientos de los cuerpos se ve en la figura 7 [78]. Por otro lado, los ensayos tribológicos varían según sean las condiciones de temperatura, velocidad de deslizamiento, carga aplicada, duración, etc.

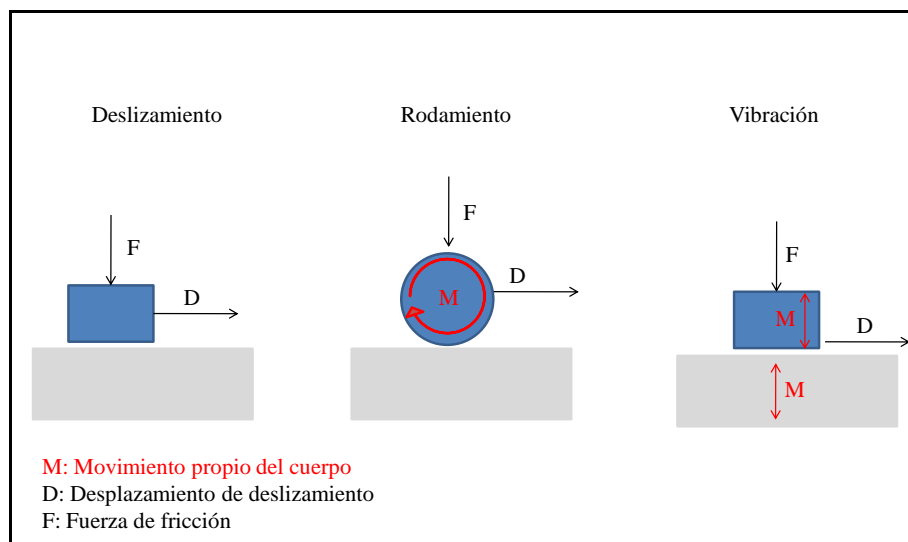


Figura 7. Esquema del movimiento de los cuerpos.

Desgaste bajo lubricación.

Los lubricantes tienen la función de evitar el contacto directo entre los materiales que forman el par tribológico así como, de reducir su coeficiente de fricción. Los lubricantes se clasifican en líquidos, grasas y sólidos [72].

El coeficiente de fricción de un par tribológico lubricado se suele caracterizar mediante la curva de Stribeck que relaciona dicho coeficiente de fricción con el parámetro adimensional de lubricación resultante de dividir el producto de la viscosidad del lubricante por la velocidad de deslizamiento y por la carga aplicada entre los dos cuerpos, figura 8. A bajas velocidades las asperezas de las superficies del par tribológico entran en contacto y el espesor de lubricante es mínimo. En estas circunstancias, el coeficiente de fricción es similar al exhibido en los ensayos en seco (sin lubricante). A mayores velocidades se comienza a formar una capa de lubricante que evita el contacto entre las superficies y el coeficiente de fricción alcanza un valor mínimo. A partir de cierto punto, la capa de lubricante entra en un régimen hidrodinámico donde presiones dinámicas sobre el lubricante afectan al coeficiente de fricción aumentando su valor [79].

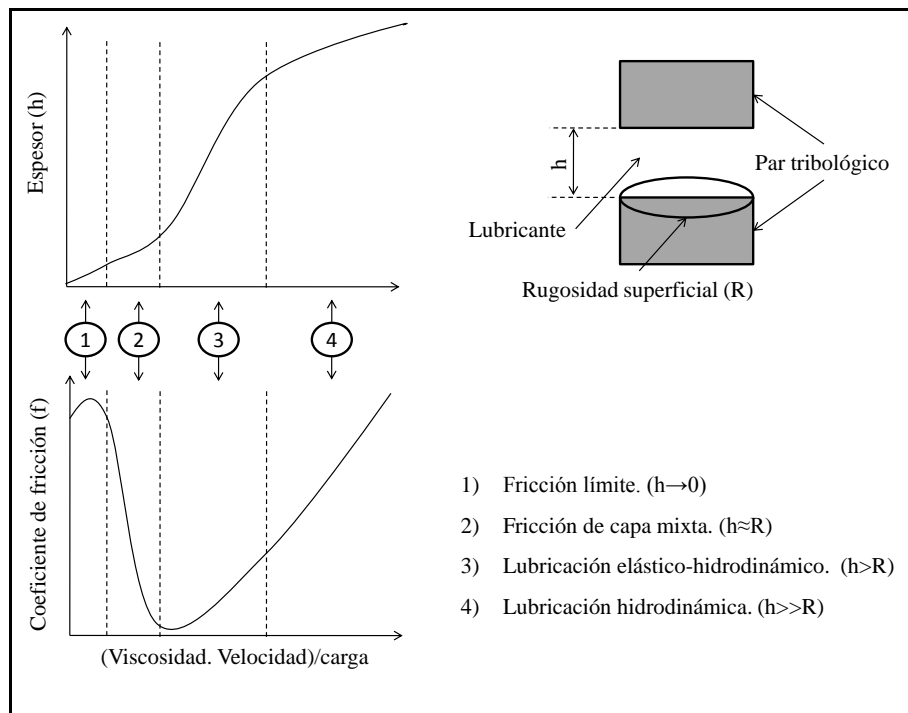


Figura 8. Diagrama de Stribeck [79].

Dependiendo de su origen los lubricantes líquidos se dividen en vegetales y minerales. Ejemplos de los primeros son los aceites vegetales obtenidos del procesamiento del girasol, palma, colza o ricino. Por otro lado, los lubricantes minerales se producen mediante el destilado del petróleo. Una subclase de lubricantes minerales son los sintéticos como las Poli-Alfa-Olefinas (PAO), Poli-Alquino-Glicol (PAG), poliésteres, líquidos iónicos, etc. Estos se generan en los laboratorios mediante el tratamiento químico de diversos materiales orgánicos como el petróleo. Existen múltiples clasificaciones de los lubricantes minerales pero la tipificación más extendida es según su composición química que divide a estos lubricantes en parafínicos, nafténicos y aromáticos. El último tipo de lubricantes líquidos son la mezcla de lubricantes minerales con vegetales, conocidos como lubricantes compuestos [80]. Por otra parte, los lubricantes líquidos muestran ciertas deficiencias que son subsanadas mediante los aditivos que son compuestos sintetizados químicamente. En la tabla 7 se muestra una clasificación de los principales aditivos según sus efectos en el lubricante [81].

Tabla7. Resumen de los aditivos para lubricantes líquidos.

Tipo	Efecto	Sustancias
Detergentes	Dispersantes de partículas	Salicilatos, sulfonatos, fenatos y sulfofenatos
Dispersantes libres de cenizas	Dispersantes de partículas	Cadenas largas de alquénil succinamidas N-sustituidas, ésteres y poliésteres de alto peso molecular, sales de amonio de ácidos orgánicos de alto peso molecular, bases de Mannich derivadas de fenoles alquilados de alto peso molecular, copolímeros de derivados de ácidos, acrílicos o metacrílicos que contienen grupos polares, como aminas, amidas, iminas, imidas, hidroxilo, éter, etc y copolímeros de etileno - propileno
Inhibidores de la corrosión	Generadores de capas de óxido protectoras (capas pasivas)	Fosfitos orgánicos, ditiocarbamatos metálicos, olefinas sulfuradas y ditioposfatos de Zinc
Antioxidantes	Inhiben los radicales libres o los subproductos producidos por la reacción de oxidación.	Compuestos fenólicos, compuestos aromáticos nitrogenado y terpenos fosfosulfurados
Modificadores de la viscosidad	Modifican las propiedades reológicas y aumentan la viscosidad del lubricante con la temperatura	Polimetacrilatos copolímeros de etileno-propileno (OCP), copolímeros de estireno – dienos o éster
Anti-desgaste	Evitan la formación de partículas abrasivas, la corrosión del metal y el contacto metal-metal.	Fosfitos orgánicos, olefinas sulfuradas, ditioposfatos de Zinc y compuestos alcalinos
Depresores del punto de fluencia	Aumentan el punto de fusión del lubricante.	Naftalenos alquilados con ceras, polimetacrilatos, fenoles alquilados con ceras, copolímeros de ésteres de acetato de vinilo/ácido fumárico, copolímeros de acetato de vinilo/éter vinílico y copolímeros de estireno - éster

Las grasas (lubricantes semisólidos) son compuestos visco-plásticos obtenidos mediante el espesamiento de un lubricante mineral con un jabón. Las propiedades tribológicas de las grasas también dependen de su viscosidad y se ven afectadas por la velocidad de deslizamiento de igual manera que los lubricantes líquidos. Las propiedades fundamentales de las grasas dependen del tipo de jabón que se emplea para su sintetización. Las grasas generadas con jabones cálcicos tienen una buena resistencia al agua, pero presentan poca estabilidad térmica a temperaturas superiores a 373 K. Las grasas aluminicas muestran buena estabilidad a baja temperatura, baja solubilidad frente al agua y alta adhesión a bajas temperaturas. Sin embargo, también presentan poca estabilidad a altas temperaturas. Los lubricantes semisólidos producidos mediante jabones de sodio poseen una buena resistencia a la corrosión y al desgaste tanto a bajas como a altas temperaturas. No obstante, estas grasas son altamente solubles en agua. Los jabones de litio producen grasas con excelentes propiedades, de las cuales cabe destacar su alta resistencia mecánica y su insolubilidad en el agua para altas temperaturas. Además, permiten incorporar un 1% de grasas sódicas. Las grasas de litio presentan las mejores características en cuanto a su resistencia a la corrosión, adhesión superficial, insolubilidad en agua, estabilidad química y térmica, aunque su coste es considerablemente elevado [82].

Por último, los lubricantes sólidos o secos son materiales que reducen la fricción entre dos cuerpos debido a su peculiar capacidad de fluencia bajo cargas (plomo) o a su estructura laminar a nivel molecular (grafito). En este último caso, las débiles fuerzas que unen las láminas facilitan el movimiento entre ellas, y por consiguiente, se reduce la fricción entre superficies. Los lubricantes sólidos se emplean en condiciones de trabajo extremas porque presenta buenas propiedades tribológicas a altas temperaturas y en medios oxidantes. Las características de los lubricantes sólidos dependen de su composición química y su estructura cristalina. Por ejemplo, el PoliTetraFluoruroEtlieno (PTFE) puede utilizarse hasta temperaturas de 623 K y en diversos medios agresivos. Finalmente, los lubricantes sólidos inorgánicos como el grafito, nitruro de boro hexagonal, disulfuro de wolframio y disulfuro de molibdeno, que es el que se empleará en la presente tesis, pueden trabajar tanto en ambientes altamente oxidantes como a altas temperaturas [83].

Disulfuro de molibdeno.

El MoS_2 ya era conocido por los romanos y los griegos con el nombre de “plumbago” o “molibdena”. Sus primeras aplicaciones tribológicas fueron en la imprenta hace 300 años. Sin embargo, no fue utilizado de forma masiva en los motores de los aviones y vehículos hasta la Segunda Guerra Mundial. Actualmente, la industria del motor sigue usando de forma habitual este lubricante para reducir la fricción y el desgaste en sus dispositivos [84].

La capacidad lubricante del MoS_2 se debe a su estructura laminar que es hexagonal, como se ve en la figura 9. Las láminas presentan una elevada dureza porque cada átomo de molibdeno está unido a seis átomos de azufre en una estructura prismática trigonal. A su vez, cada átomo de azufre está conectado a tres átomos de molibdeno. De este modo, los prismas trigonales están interconectados para dar una estructura en capas, en donde los átomos de molibdeno están intercalados entre capas de átomos de azufre. Estas láminas están unidas mediante enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals) que facilitan el movimiento entre láminas.

El disulfuro de molibdeno no es tóxico y es insoluble en agua fría y caliente. Además es resistente a un gran número de compuestos ácidos y es térmicamente estable entre 93 y 723K en atmósfera de aire. Esta estabilidad térmica aumenta en ambientes con escasa concentración de oxígeno llegando a ser estable a temperaturas de hasta 1613K. Asimismo, cabe destacar que es un material diamagnético pero no conductor [84, 85].

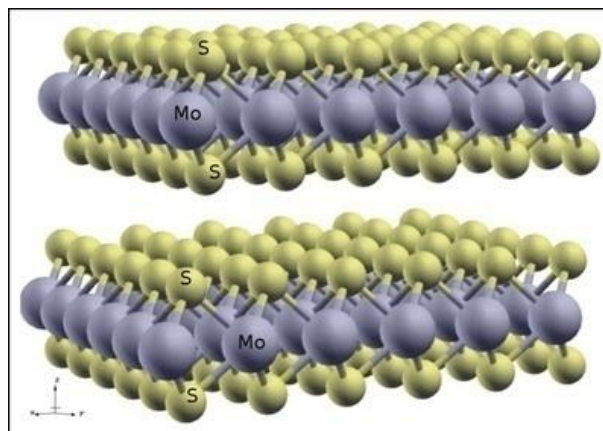


Figura 9. Estructura de capas del lubricante sólido MoS_2 .

Capítulo 2

Objetivos

Objetivo general.

Funcionalización de la aleación de titanio Ti6Al4V y de aluminio 2024-T3 mediante la generación de diferentes tipos de texturas realizadas con un láser de picosegundos, y su caracterización morfológica, microestructural y de comportamiento frente al desgaste y la corrosión.

Objetivos específicos.

- Evaluar la influencia de los parámetros láser en la morfología, geometría y tipo de las texturas en cada una de las aleaciones, con el fin de conocer las condiciones óptimas de trabajo que producen las texturas deseadas.
- Diseñar patrones con las texturas generadas y con distinta densidad de texturas por unidad de área. Caracterizar la morfología y topografía de las superficies producidas mediante diferentes técnicas de análisis.
- Caracterizar la resistencia a la corrosión en medios agresivos de las superficies funcionalizadas mediante los distintos patrones de texturas.
- Caracterizar las propiedades tribológicas que presentan las muestras texturizadas en presencia de un lubricante sólido. Determinación y comparación del tiempo de vida del lubricante para las superficies texturizadas y sin texturizar.
- Determinación de la mojabilidad superficial de los diferentes patrones generados.

Capítulo 3

Materiales, equipos y procedimiento experimental

En este capítulo se presenta una descripción del proceso de generación de texturas realizado sobre las aleaciones estudiadas en la presente Tesis Doctoral, así como las técnicas de caracterización empleadas en su evaluación y de los ensayos electroquímicos y tribológicos realizados para determinar sus propiedades superficiales. Además, se describen los equipos usados para estos fines.

En la primera parte se describe el equipo de texturización por láser, poniendo especial énfasis en la importancia de los distintos parámetros que permiten la realización de las texturas deseadas.

En la siguiente sección del capítulo, se señalan las técnicas de análisis superficial que se utilizaron para evaluar la morfología, topografía, geometría y variación en la composición química de las muestras. A continuación, se describen las características de las aleaciones objetivo de estudio y la preparación superficial de las muestras. Al final del capítulo se describen las técnicas electroquímicas utilizadas para determinar la resistencia a la corrosión de las muestras, así como los ensayos tribológicos realizados.

3.1. Equipo de Texturización.

El dispositivo empleado para la realización de las distintas texturas fue un láser de estado sólido de Nd:Vanadato (Nd:YVO_4) de High Q Laser GmbH, modelo IC381. Este equipo pertenece a la familia de los denominados “de sistema de amplificador regenerativos de picosegundos”; esto es, está dotado de un resonador óptico en el cual un pulso de luz (generalmente de pico e incluso femtosegundos) hace múltiples pasadas dentro del mismo antes de abandonarlo. Se trata, por tanto, de un láser de estado sólido bombeado por diodos, con un tiempo de duración de pulso de 10 ps. La longitud de onda con la que se han realizado los tratamientos en el presente trabajo fue de 1064 nm, emitida con alta estabilidad temporal y espacial en un modo TEM_{00} ($M^2 \leq 1.32$). Este láser también puede emitir –además de con el armónico fundamental- con el segundo (532 nm), y tercer (355 nm) armónico. El dispositivo puede trabajar con energías por pulso de entre 0 y 250 μJ con una frecuencia máxima de hasta 50 KHz. El equipo se controla mediante un software específico de la propia compañía (HQL GUI software). En la tabla 1 se recogen las características del láser empleado para la TSL de las aleaciones objeto de estudio.

Tabla 1. Características del láser empleado.

Duración del pulso (τ)	10 ps
Longitud de onda (λ)	1064 nm, 532 nm y 355 nm
Factor de calidad del haz (M^2)	1.3
TEM	00
Energía por pulso (E_p)	0-250 μ J
Frecuencia (F)	5, 10, 20 y 50 KHz

El equipo de texturización se compone, además, de los componentes auxiliares como la óptica de guiado y focalización, y la mesa automática de 5 ejes sobre la que se colocan las probetas que se desean texturizar. Un esquema del equipo de texturización se ve en la figura 1.

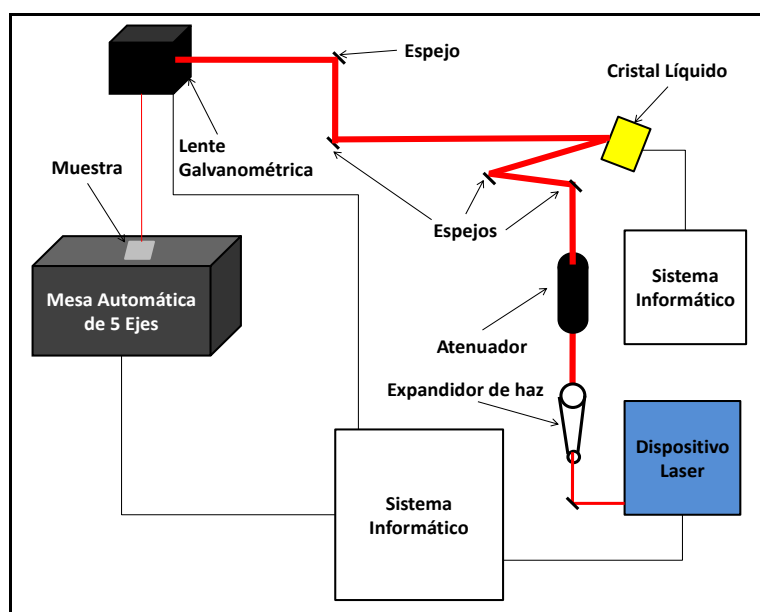


Figura 1. Esquema del equipo de texturización.

A la salida del láser, la radiación se guió mediante un espejo hacia un expandidor de haz que aumentó el diámetro del haz desfocalizado, D , hasta 6 mm. Con ello se consigue reducir el flujo de energía del haz antes de entrar en la lente focalizadora, evitando daños sobre la misma. Después, la radiación pasa por un atenuador de haz con el cual se controlaba con exactitud su energía por pulso. A continuación, se polariza el haz haciéndole pasar por un cristal controlado por el programa pertinente. La distribución de la energía en el spot del haz láser es la que se presenta en la figura 2. La imagen se ha obtenido a través de una cámara CDD (modelo LBA-PC, Spiricon).

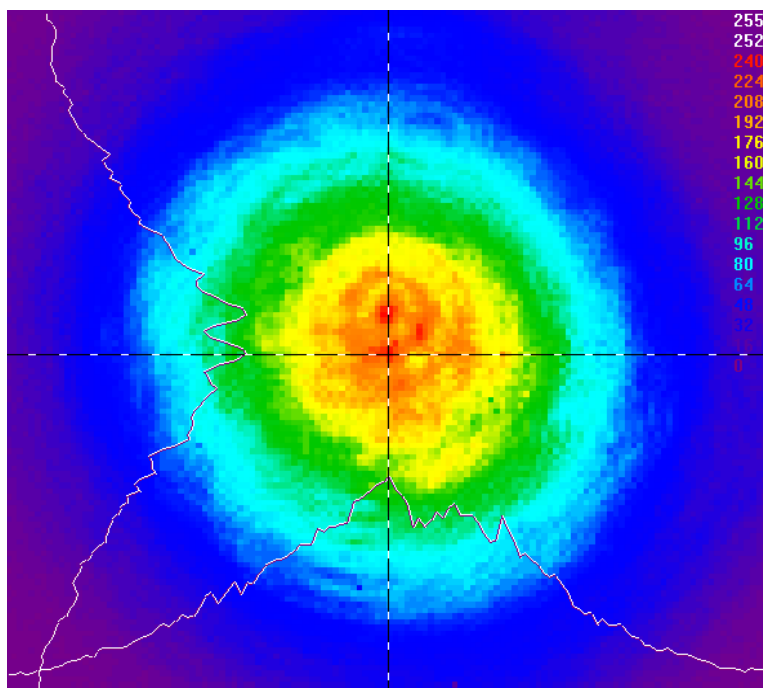


Figura 2. Imagen tomada con cámara CDD del espectro de energía del spot del haz láser.

Finalmente, una vez conseguida esta distribución de energía en el spot, la radiación se dirige mediante otros dos espejos hasta un cabezal galvanométrico que permite focalizar el haz láser y moverlo a diferentes velocidades durante el tratamiento. Este cabezal se controla también mediante un software adecuado (NView MNI), que permite definir el número de pulsos por impacto y la velocidad de barrido del láser.

El diámetro focal teórico del haz láser, d , en el punto focal se puede calcular mediante la ecuación (1):

$$d = \frac{4 \cdot f \cdot \lambda \cdot M^2}{\pi \cdot D} \quad (1)$$

Como la lente de focalización tiene una distancia focal, f , de 100 mm, la longitud de onda, λ , con la que se trabaja es de 1064 nm, el diámetro del haz desfocalizado, D , es 6 mm y el factor de calidad del haz, M^2 , es de 1.3, el diámetro teórico del haz focalizado es de 29.35 μm .

La mesa automática (modelo A3200 NAP de Aerotech), permite mover las muestras tanto en los ejes cartesianos (X, Y y Z) como en los polares (α y ϕ). La mesa se maneja mediante un software específico. De esta forma, se consigue que las superficies estén colocadas en la distancia focal y perpendiculares al haz láser. Un parámetro de interés en los tratamientos láser es la llamada distancia de Rayleigh, R ,

que se define como la distancia máxima con respecto al punto focal donde el flujo de energía por pulso se mantiene constante. Puede calcularse a partir de la ecuación (2):

$$R = \frac{\pi \cdot d^2}{4 \cdot M^2 \cdot \lambda} \quad (2)$$

Donde d es el diámetro focalizado, M^2 el factor de calidad del haz, λ la longitud de onda. La R calculada es de 489.13 μm . Con la finalidad de tener un flujo de energía controlado en todas las muestras, las superficies estuvieron siempre con una separación del punto focal menor a la distancia de Rayleigh.

En el presente trabajo, la texturización láser se realizó de dos formas distintas: mediante impactos y con barridos del haz láser. Los impactos se realizaron con energías por pulso comprendidas entre 1 μJ y 20 μJ , y con una variación de 10 a 200 pulsos por impacto. La frecuencia empleada en este caso fue de 5 kHz. Por otro lado, en las texturas realizadas empleando barridos, la velocidad varió desde 24 mm/s a 1.2 mm/s, también con energías por pulso comprendidas entre 1 μJ y 10 μJ , y a frecuencias de 10 kHz. En la tabla 2 se resumen los valores de los parámetros láser utilizados para la generación de las texturas descritas en el capítulo 4.

Tabla 2. Parámetros láser empleados para evaluar su influencia en la generación de texturas

Parámetros	Impactos	Barridos
Longitud de onda (λ)	1064nm	1064nm
Diámetro focalizado (d)	29.35 μm	29.35 μm
Energía por pulso (E_p)	1, 2, 6, 8, 10, 12, 14 y 20 μJ	1, 2, 6, 8, 10, 12, 14 y 20 μJ
Frecuencia (kHz)	5	10
Número de impacto por pulso (n)	10, 25, 50, 100 y 200	-
Velocidad de barrido (v)	-	24, 9.6, 4.8, 2.4 y 1.2 mm/s

3.2. Técnicas de análisis superficial.

La evaluación de la morfología, composición química y topografía de las superficies tratadas se llevó a cabo mediante diferentes técnicas de caracterización. Estos análisis permitieron relacionar la influencia de los parámetros láser con la morfología y geometría de las texturas producidas.

3.2.1. Microscopía Óptica.

Esta técnica se usó para evaluar la morfología y geometría de las superficies generadas. Para ello, se ha empleado un microscopio óptico *Olympus GX 51* con el software de análisis de imagen *StreamEssential*.

3.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido.

En el presente trabajo se empleó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FEG-SEM) de Philips modelo *JSM 6500F*, dotado de una microsonda para realizar microanálisis semicuantitativos por dispersión de energías de rayos-X (XEDS). El software empleado para evaluar dichos espectros fue el *Inca Energy Oxford Instruments Analytical*. Se empleó una tensión de aceleración de 15 kV para el análisis por dispersión de energías y para la toma de imágenes usando electrones secundarios y/o retrodispersados.

3.2.3. Perfilometría Óptica

Las topografías de las superficies generadas se evaluaron mediante esta técnica de análisis, consistente en la generación de imágenes tridimensionales obtenidas por la compilación de fotografías tomadas a distintas alturas. Estas imágenes permiten conocer la profundidad, altura y anchura de las texturas generadas. Además, facilita la determinación de la rugosidad media lineal (Ra) de la superficie. Para ello, se utiliza un filtro gaussiano de 7 secciones de 80 μm por sección, dando una longitud total de 560 μm para un objetivo de 20 aumentos. Las medidas se hicieron por triplicado. El equipo empleado fue un microscopio interferométrico confocal de *Sensofar*, modelo *PL μ 2400* controlado mediante los software *PL μ 2.41* y *Sensomap*.

3.2.4. Mojabilidad.

La mojabilidad superficial se determinó mediante la medida del ángulo que forma una gota de agua con la superficie de las muestras. Dicho ángulo es conocido como ángulo de contacto, θ , figura 3. Dependiendo del valor del ángulo se define la mojabilidad de las superficies. Así pues, si el ángulo posee valores comprendidos entre 5 y 90°, se considera que la superficie es hidrofílica. Mientras que, si el ángulo es inferior a 5°, es superhidrofílica. Por otro lado, si los valores del ángulo están

comprendidos entre los 90° y los 150° , la superficie se considera hidrofóbica. Cuando el ángulo es superior a 150° , la superficie es superhidrofóbica.

Este tipo de medidas se realizan dejando caer una gota de agua de $3\ \mu\text{l}$ de volumen sobre la superficie, tomándose 20 fotos de la gota en la superficie en un tiempo de 18 s. Estas medidas se repitieron en 5 zonas distintas de la superficie. Las condiciones de humedad relativa y temperatura durante los ensayos fueron del 40% y de 298 K, respectivamente. El equipo usado en los ensayos fue un *KSV instruments LRD*, que estaba controlado por el programa *CAM 2000*.

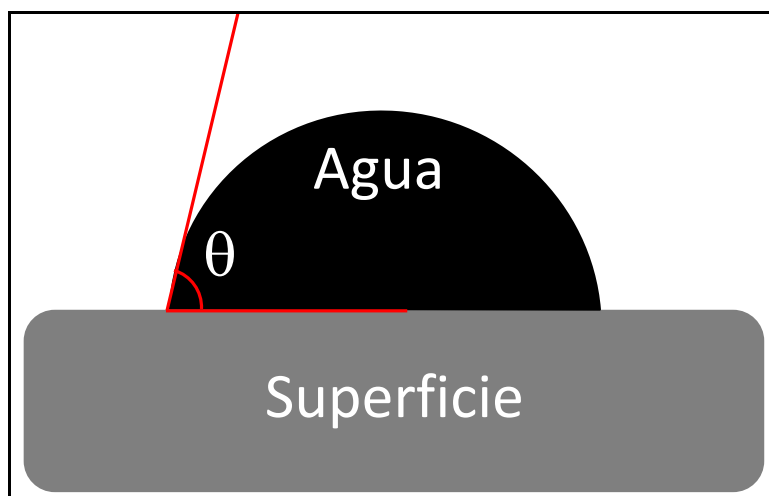


Figura 3. Esquema de la medida del ángulo de contacto del agua con la superficie.

3.3. Materiales.

Las aleaciones objeto de estudio en esta Tesis Doctoral son la aleación de titanio Ti6Al4V y la aleación de aluminio 2024-T3.

3.3.1. Aleación de titanio Ti6Al4V.

La aleación de titanio Ti6Al4V empleada es de grado 5 (aeronáutico) de acuerdo a la norma ASTM B 265. Según esta norma [86], la aleación de titanio tiene la composición química (% en masa) que se recoge en la tabla 3. Mientras que sus propiedades físico-químicas [87-89] se resumen en la tabla 4.

Tabla 3. Composición química en peso de la aleación de la aleación Ti6Al4V grado 5 según la norma ASTM B265 [86].

Ti (%)	Al (%)	V (%)	Fe (%)	C (%)	N ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (%)
90.44-88.19	6.510	4.800	0.1600	0.0100	0.05	0.019	0.0016

Tabla 4. Propiedades físico-químicas de la aleación Ti6Al4V.

Ti6Al4V	
Módulo de Young	113.8 GPa
Coeficiente de Poisson	0.342
Densidad del sólido	4.45 g/cm ³
Viscosidad estándar del líquido	2.2 mPa
Temperatura de fusión	1941 K
Temperatura de evaporación	3560 K
Entalpía de fusión	321 J/g
Entalpía de evaporación	8771 J/g
Calor específico del sólido	0.526 J/K·g
Conductividad térmica	21.9 W/K·m
Reflectividad (1064nm)	57%

La microestructura de la aleación de Ti6Al4V se reveló con el reactivó Kroll (3 mL HF, 6 mL HNO₃ y 100 mL H₂O). En la figura 4 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía óptica (a) y por SEM (b). Se trata de una aleación bifásica $\alpha+\beta$. En la imagen se puede observar que la fase β es poligonal, con un tamaño de unos 10 μm y está homogéneamente distribuida en una matriz de fase α .

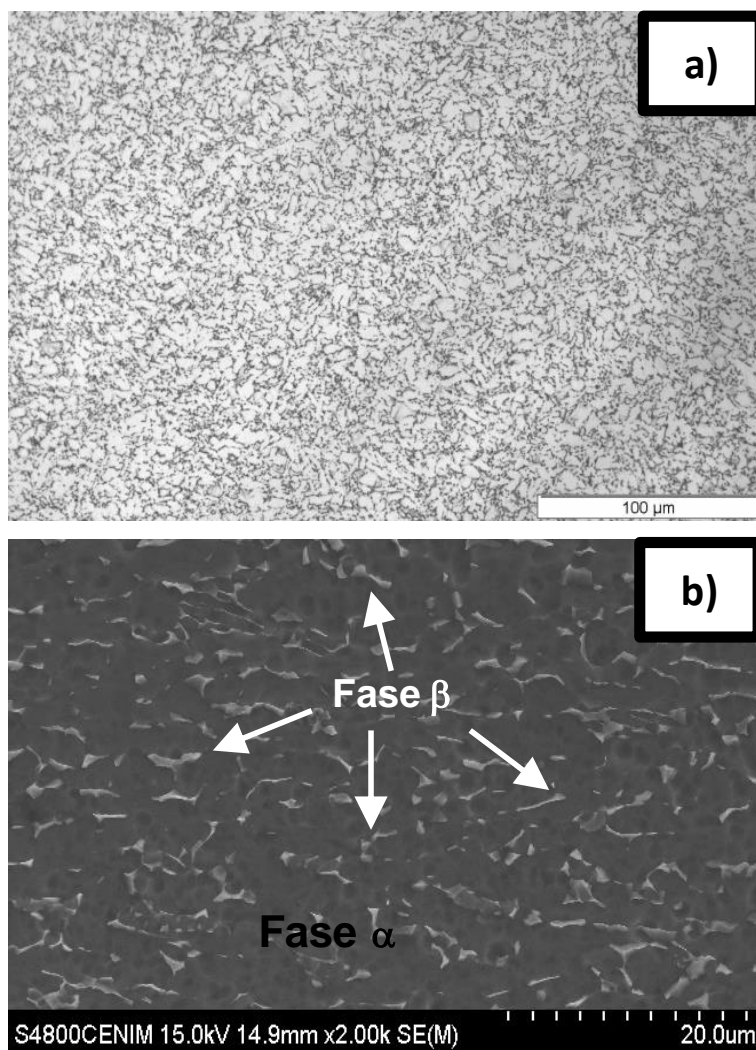


Figura 4. Imágenes de la microestructura $\alpha+\beta$ de la aleación de Ti6Al4V. a) Microscopía óptica. SEM con b) Electrones secundarios

Para realizar los tratamientos de texturización, se emplearon muestras con una dimensiones de 15x15 mm y un espesor medio de 1.8 mm. Las muestras se desbastaron usando papeles de SiC de 320 y 1200 grano/cm², y posteriormente, se pulieron química-mecánicamente mediante una disolución de gel de sílice coloidal con peróxido de hidrogeno (8:2) de tamaño de grano 0.5 μm. Tras el pulido se lleva a cabo un proceso de limpieza que consistió en un enjabonado de la superficie con detergente comercial, con un aclarado posterior con agua destilada, finalizando el proceso con un baño de etanol en ultrasonidos de 5 minutos de duración. Las topografías de las superficies resultantes tras este pulido se recogen en la figura 5 y exhiben una rugosidad media de 0.010 ± 0.001 μm.

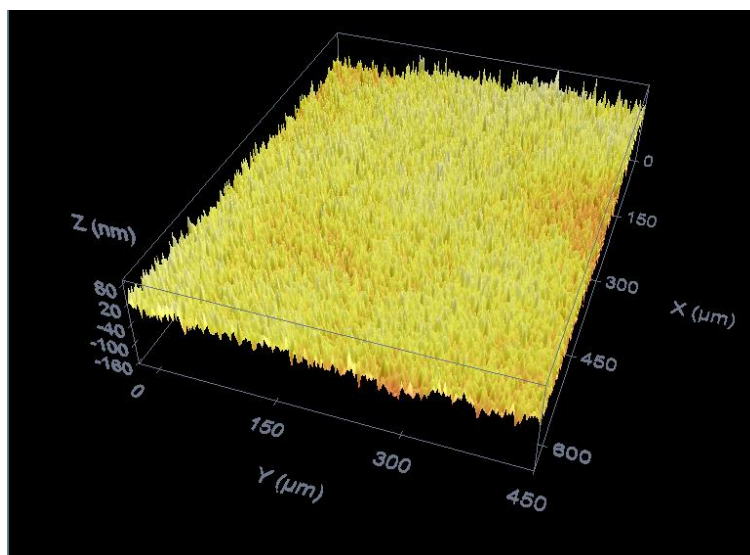


Figura 5. Imagen de confocal de la superficie pulida del Ti6Al4V.

3.3.2. Aleación de aluminio 2024-T3.

La composición química de la aleación 2024-T3 se determinó mediante Espectrometría de Emisión Óptica por Chispa. Los valores de la composición química en masa obtenidos mediante esta técnica se recogen en la tabla 5.

Tabla 5. Composición química en masa de la aleación de aluminio 2024-T3.

Al (%)	Cu (%)	Mg (%)	Mn (%)	Fe (%)	Si (%)	Ti (%)	Zn (%)	Cr (%)
93.279	4.300± 0.100	1.270± 0.040	0.620	0.300	0.160	0.043± 0.001	0.039±0. 001	0.018± 0.001

Las propiedades físico-químicas de esta aleación se muestran en la tabla 6 [88, 90, 91].

Tabla 6. Propiedades de la aleación de aleación 2024-T3 .

Aleación de aluminio 2024-T3	
Módulo de Young	73 GPa
Coeficiente de Poisson	0.330
Densidad del sólido	2.77 g/cm ³
Viscosidad estándar del líquido	1.3mPa
Temperatura de fusión	865 K
Temperatura de evaporación	2792 K
Entalpía de fusión	398 J/g
Entalpía de evaporación	10866 J/g
Calor específico del sólido	0.920 J/K.g
Conductividad térmica	237 W/K.m
Reflectividad (1064nm)	97%

La preparación metalográfica para revelar la microestructura de la aleación de Aluminio 2024-T3, se llevó a cabo con el reactivo Keller (2 mL HF, 3 mL HCl, 5 mL

HNO₃ y 190 mL H₂O). La aleación 2024-T3, figura 6a, consiste en una matriz de fase α (solución sólida de Al) con distintos tipos de intermetálicos, que son los que le confieren las propiedades mecánicas a la aleación. Por microscopía electrónica de barrido se han identificado tres tipos de intermetálicos, figura 6b. Los de mayor tamaño (10-20 μm) y con una morfología irregular son los de Al-Cu-Mn-Fe-Si. Los otros son los constituidos por las fases θ (Al₂Cu), que poseen unas dimensiones comprendidas entre 5-15 μm y de morfología esférica, y los de la fase S, Al₂CuMg, de dimensiones comprendidas entre 5 y 10 μm y con una morfología esférica irregular.

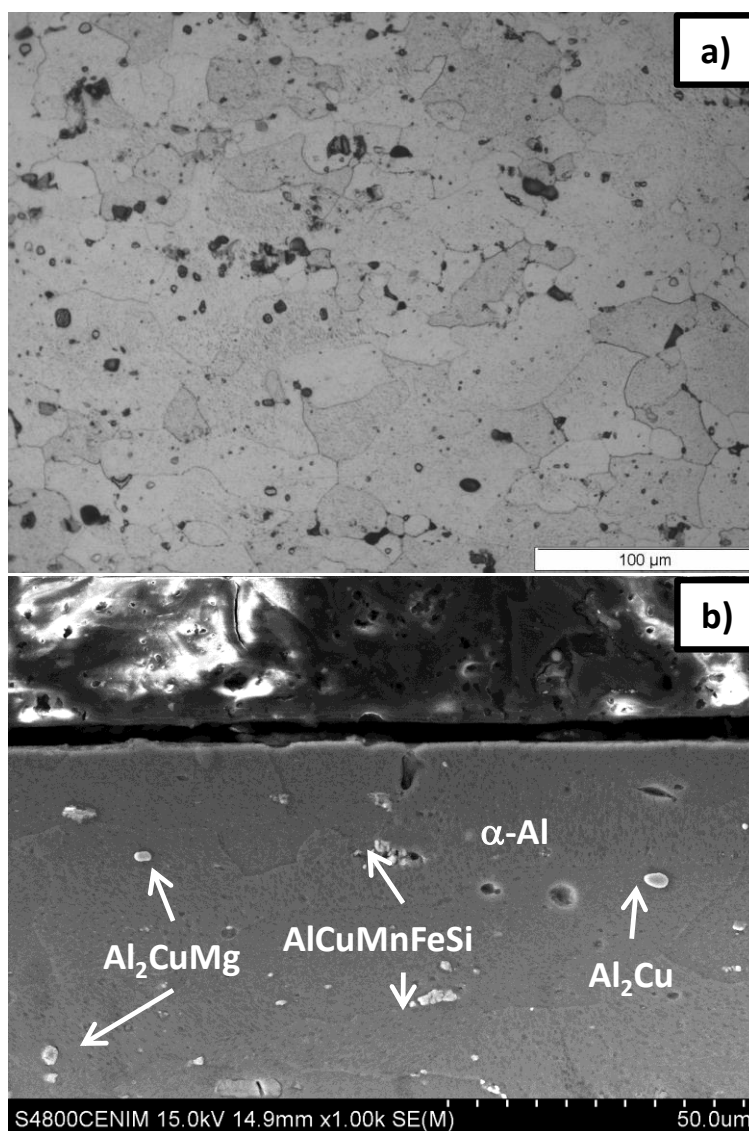


Figura 6. Imágenes de la microestructura de la aleación 2024-T3. a) Microscopía óptica. SEM con b) Electrones secundarios.

Las dimensiones de las muestras fueron las mismas que las empleadas en la aleación de titanio; esto es, 15 x 15 x 1.8 mm. Igualmente, se desbastaron mediante

papeles de SiC de 320 y 1200 grano/cm². En este caso, sólo se pulieron a espejo mecánicamente con un disolución de gel de sílice coloidal de 0.5 μm diluida en agua destilada al 50%. En la figura 7 se presenta la imagen de la superficie tras el pulido. La rugosidad media fue de $0.015 \pm 0.001 \mu\text{m}$.

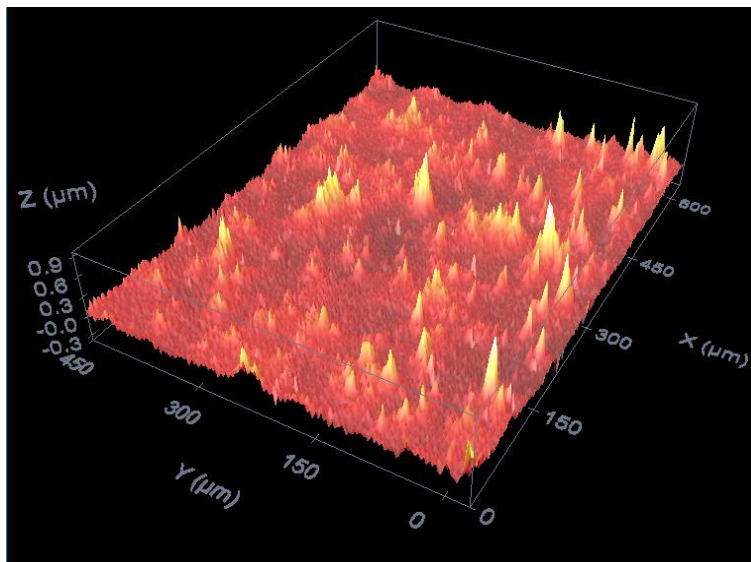


Figura 7. Imagen de microscopía confocal de la superficie pulida de la aleación de aluminio 2024-T3.

3.4. Caracterización de las propiedades electroquímicas y tribológicas.

En este apartado se describe los ensayos y los equipos empleados para evaluar la resistencia a la corrosión y al desgaste de las aleaciones tratadas mediante TSL.

3.4.1. Técnicas electroquímicas.

Los ensayos electroquímicos suministran información tanto sobre la cinética del proceso como sobre los mecanismos que rigen el proceso de corrosión de un material en un medio agresivo. El medio empleado en la presente memoria fue una disolución salina de NaCl de distinta concentración según la aleación estudiada. Para el caso de la aleación de Ti6Al4V la concentración fue de 0.6 M, mientras que para la aleación 2024-T3 fue de 0.06 M. Esta elección se realiza en base a la mayor reactividad que presentan las aleaciones de aluminio en medios salinos en comparación con las de titanio. El pH

de la disolución fue neutro. La temperatura de ensayo fue la temperatura ambiente, 298 K.

La celda electroquímica empleada fue una de tres electrodos siendo el electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl (3 M), el contraelectrodo un hilo de platino y el de trabajo la aleación objeto de estudio, con un área de 0.13 cm^2 , tal y como se esquematiza en la figura 8.

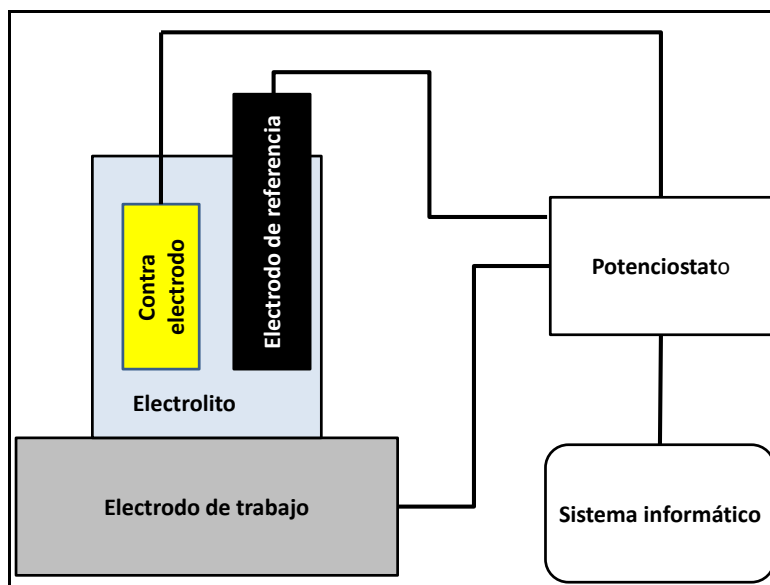


Figura 8. Esquema de una celda electroquímica tres electrodos.

El equipo empleado para realizar los ensayos electroquímicos es un potenciostato *Gamry Reference 600*.

Evolución del potencial a circuito abierto con el tiempo.

El registro con el tiempo de la evolución del potencial a circuito abierto de ambas aleaciones en el medio agresivo se realizó a intervalos regulares de 1 dato cada tres segundos durante 2 horas de inmersión.

Curvas de polarización.

Estos ensayos se realizaron para determinar la cinética de corrosión de las dos aleaciones objeto de estudio en el medio agresivo elegido. Tras 2 horas de inmersión de las muestras en el medio, se aplicó un potencial de -0.3 V vs Ag/AgCl sobre el E_{corr} de las muestras, comenzando un barrido en dirección anódica a una velocidad de polarización de 0.16 mV/s hasta un potencial de 0.1 V vs Ag/AgCl para la aleación de

aluminio o de 3 V vs Ag/AgCl para la Ti6Al4V. Al alcanzar dicho potencial o si la densidad de corriente medida era mayor de 0.25 mA/cm^2 se invertía el barrido de potencial, a la misma velocidad, en sentido catódico hasta el valor inicial de -0.3V vs Ag/AgCl.

Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Los ensayos de impedancia electroquímica proporcionan información sobre los diferentes mecanismos involucrados en el proceso corrosivo de un material en un medio agresivo. Las medidas de la impedancia se realizaron a distintos tiempos de inmersión para estudiar la estabilidad química de las muestras y observar la evolución del mecanismo de corrosión con el tiempo de inmersión. Los tiempos estudiados fueron 2, 24, 48, 72 y 96 horas. En ambas aleaciones se usó un barrido de frecuencias desde 10 mHz a 100 kHz, tomándose 10 puntos por década. La amplitud de la señal sinusoidal fue diferente según la aleación. En el caso del Ti6Al4V era de 10 mV y para la aleación de aluminio 2024-T3 de 3.5 mV. Los ensayos de impedancia se hicieron de forma potencioestática en el potencial de corrosión. Los datos obtenidos se representaron mediante los diagramas de Nyquist y de Bode. La simulación de los espectros de impedancia se realizó mediante el software *Zview*.

3.4.2. Tribología.

Los ensayos tribológicos que se realizaron se conocen en la literatura por su nombre en inglés *reciprocating sliding*, y consisten en el deslizamiento bidireccional de una carga sobre la superficie de las muestras. La bola empleada como contracuerpo es de 6 mm. Dichos ensayos se llevaron a cabo empleando un tribómetro universal *UMT-2MT-220, CETR*. Mediante estos ensayos se pretende determinar la duración del efecto de lubricación de un lubricante sólido, el disulfuro de molibdeno, en las superficies texturizadas. Para ello, se midió el tiempo en que el coeficiente de fricción era menor al que presenta las superficies sin tratar en seco. Así, una vez que el coeficiente de fricción alcanza valores similares a los presentados por la superficie sin lubricante, se considera que el lubricante sólido ha fallado. El lubricante sólido se aplica mediante la técnica de “frotado por paño” o “*cloth burnishing*”, consistente en frotar la superficie metálica con un paño impregnado con MoS₂. Las condiciones de ensayo varían dependiendo de la aleación metálica y se recogen en la tabla 7.

Tabla7. Condiciones de los ensayos de *reciprocating sliding*.

Condiciones de ensayo	Ti6Al4V	aleación de Al 2024-T3
Material de la bola	Ti6Al4V	Acero al cromo AISI 52100
Diámetro de la bola (mm)	6	6
Carga (N)	0.5	0.5
Presión media de contacto inicial (MPa)	150	230
Presión máxima de contacto inicial (MPa)	220	340
Diámetro inicial de contacto (μm)	60	60
Frecuencia (Hz)	5	5
Distancia de deslizamiento (mm)	2	2
Velocidad de deslizamiento (cm/s)	2	2

Capítulo 4

Diseño y caracterización de superficies texturizadas

En el presente capítulo se presenta el diseño y la caracterización superficial de las texturas y los patrones de texturas generadas con un láser de 10 ps. Denominamos textura a cada una de las geometrías que se van a desarrollar sobre la superficie, como cráteres, surcos o anillos concéntricos. Se empleará patrón para definir una zona tratada con láser en donde se repite de forma periódica un tipo de textura.

En una primera parte se evalúa la influencia de los parámetros láser en las características de las texturas mediante el análisis de sus geometrías y morfologías con las técnicas de caracterización descritas en el capítulo 3. Las texturas se generan de tres formas distintas: impactos, barridos y la combinación de impactos y barridos láser. A continuación, se seleccionan los parámetros láser para diseñar patrones con diferentes densidades de textura por unidad de área.

Finalmente, se obtienen valores característicos de la interacción de la radiación láser con la materia, como la fluencia umbral de daño, el coeficiente de penetración y el factor de incubación.

4.1. Superficies texturizadas mediante impactos láser.

En el presente apartado se estudia la influencia del número de pulsos y la energía por pulso en la geometría y topografía de las superficies impactadas. El objetivo principal de esta parte es encontrar los parámetros láser que los cráteres con la relación diámetro/profundidad óptima para cada una de las aleaciones estudiadas. De acuerdo con la bibliografía [92, 93], los cráteres con una relación diámetro/profundidad de 10 presentan las mejores propiedades tribológicas en condiciones de lubricación. Los cráteres funcionan como rodamientos microhidrodinámicos, por lo que una adecuada geometría puede mejorar las condiciones de lubricación hidrodinámica en componentes mecánicos. Esta geometría permite un aporte continuo del lubricante empleado, mientras que en cráteres con otras relaciones diámetro/profundidad, éste puede quedar atrapado o salir demasiado rápido sin que se produzcan los efectos deseados.

La morfología de los impactos generados en las superficies de ambas aleaciones, Ti6Al4V y aluminio 2024-T3, se aprecia en las micrografías ópticas de la figura 1. Las superficies impactadas presentan un cambio de tonalidad respecto a las muestras pulidas. La interacción de la radiación láser con las superficies metálicas produce la

fusión y evaporación del material sólido. El metal en estado líquido reacciona con el oxígeno atmosférico, formándose óxidos de una tonalidad diferente a los óxidos nativos. Este cambio de tonalidad de la zona irradiada va a depender de los parámetros empleados en el procesado láser y de la aleación tratada.

En el caso de las superficies de titanio, figura 1 a y 1 c, se aprecia un cambio en dicha tonalidad en función del número de impactos. György y colaboradores [94] observaron que durante las etapas iniciales de irradiación láser del material, el oxígeno reaccionaba con el titanio fundido produciéndose la correspondiente reacción de oxidación. La oxidación térmica del titanio produce óxidos que muestran diferente tonalidad según su estequiometría y espesor dado que el índice de reflexión de las capas de TiO_2 se modifica con el mismo. La cantidad de material fundido aumenta con el incremento de la energía y con el número de pulsos, produciendo el crecimiento de capas de TiO_2 de mayor espesor.

En cuanto a las superficies impactadas de aluminio presentan una tonalidad más oscura en todas las zonas irradiadas, figura 1b y figura 1d, posiblemente debido a la oxidación térmica del aluminio durante el proceso de texturización láser. Reg y colaboradores [95] también apreciaron cambios de tonalidad en los bordes de los cráteres generados en aluminio con un láser Nd: YAG de 20 ns de duración del pulso en función de que el gas empleado en el procesado fuera argón, nitrógeno o aire a presión.

El cambio topográfico que generan los impactos láser sobre la superficie de las aleaciones estudiadas, dependen de las condiciones experimentales empleadas. Se han observado dos tipos de textura que denominaremos “huella” cuando es casi plana y “cráter” cuando presentan una mayor profundidad. El tipo de mecanismo de ablación que rige la formación de cada una de las texturas es diferente. La huella se produce por un mecanismo conocido como “evaporación normal” que se caracteriza por la formación de una interfase líquido-gas. Los cráteres se generan por el mecanismo de “fase explosiva” que se caracteriza por la formación de una burbuja de gas. Las altas presiones que ejerce el vapor sobre el líquido hacen que la burbuja estalle y se esparza el material fundido sobre la superficie. La temperatura y la velocidad de calentamiento con la que el material alcanza dicha temperatura determinan el tipo de textura que aparecerá debido al impacto. Estos factores están definidos por los parámetros láser y las propiedades termodinámicas de los metales [20], por lo que iguales condiciones de

tratamiento (número de pulsos y energía del pulso) producirán diferentes texturas en función de la aleación tratada.

En el caso del titanio, los impactos realizados con 10 pulsos y energías iguales o inferiores a 4 μJ forman huellas, figura 1a, mientras que los impactos hechos con el mismo número de pulsos pero mayores energías producen cráteres, figura 1c. Los impactos producidos con 25 o más números de pulsos generan cráteres para todas las energías, incluso para un 1 μJ . Para el caso del aluminio, se generan huellas para impactos con una energía de 1 μJ y con 10 y 25 pulsos, figura 1b, mientras que para energías y/o número de pulsos mayores se forman cráteres, figura 1d.

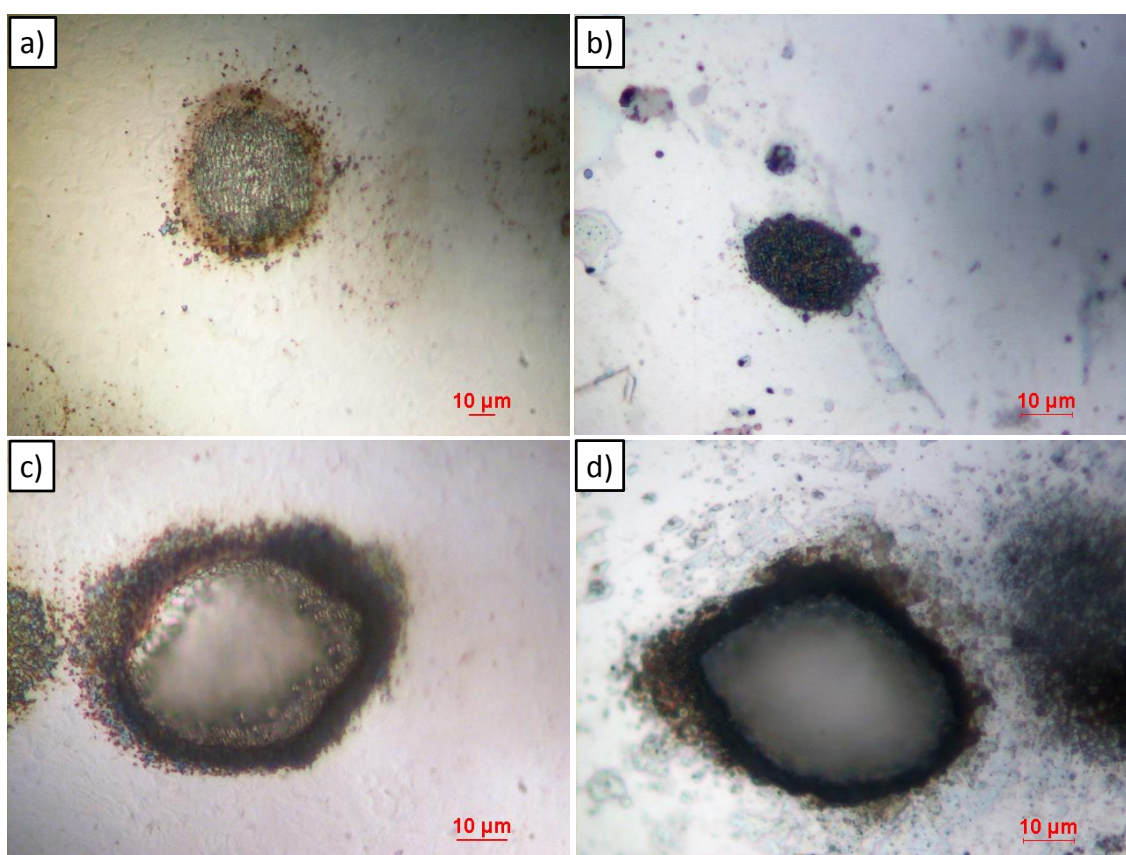


Figura 1. Micrografías ópticas de los impactos láser generados a 1 μJ y 10 pulsos en el a) Ti6Al4V y b) aluminio 2024-T3, y a 20 μJ y 200 pulsos en el c) Ti6Al4V c) y d) aluminio 2024-T3.

Por otra parte, el análisis mediante SEM con electrones secundarios permite distinguir estructuras de tamaño nanométrico en las superficies impactadas como recogen las imágenes de las figuras 2 y 3. Según los parámetros láser empleados y la

aleación procesada, las superficies presentan nanoestructuras con diferentes morfologías.

En las superficies impactadas de titanio, figura 2, se observan las estructuras típicas de las superficies metálicas tratadas por láseres cortos o ultracortos, denominadas LIPSS. Se caracterizan por una suave forma ondulada y, en teoría, presentan un período cercano a la longitud de onda del láser. Su origen sigue siendo objeto de estudio [96, 97] pero se acepta que se deben a la interferencia entre el haz incidente y la onda superficial generada lo que origina una distribución de energía no homogénea. Este efecto generaría inestabilidad hidrodinámica en la capa fundida del material dando lugar a una auto-organización de la estructura superficial. Estas superficies onduladas serían, por tanto, el resultado de la distribución no uniforme de la energía en las superficies fundidas y su rápida resolidificación.

Las superficies impactadas con baja energía y bajo número de pulsos, que generan huellas, figura 2a mostraban LIPSS paralelos a la polarización de la radiación láser. Estas ondulaciones se refieren en la literatura como “low spatial frequency LIPSS” (LSFL) y están caracterizadas por tener un espaciado del mismo orden de magnitud que la longitud del láser empleado. En efecto en el caso aquí estudiado, el espaciado entre ondas es de, aproximadamente, $1.2\ \mu\text{m}$, valor similar al de los $1.064\ \mu\text{m}$ del láser utilizado en el presente trabajo. En los impactos generados a mayor energía y mayor número de pulsos, los cuales producen cráteres, se observa que los LIPSS del centro del cráter tienen una morfología diferente que en los bordes, figura 2b-c. La morfología en los bordes del cráter es similar a la anteriormente descrita aunque con pequeñas diferencias. Cuando el número de pulsos es suficientemente grande, se producen reflexiones desde las paredes del cráter. En estas condiciones, la polarización del láser puede pasar a ser tangencial a la pared del cráter; es decir, rota durante el proceso de ablación. Si esto ocurriera, los LIPSS formados en los bordes serán perpendiculares a la dirección de la polarización del haz láser, dando la impresión de una corona radial en el borde interior. Por tanto, la formación de los LIPSS dependerá, en gran medida, del número de pulsos y de la energía de los mismos así como de las características específicas del material procesado [98].

A mayores aumentos podemos distinguir, en cada una de las líneas que forman los LIPSS a baja energía y pocos pulsos, que están formadas por una nanoestructura en

la que se distinguen nanoesferas de aproximadamente 500 nm de diámetro, figura 2d. La razón para la formación de estas microgotas estaría relacionada con el rápido enfriamiento del líquido redepositado, que evita que se produzcan expansiones hidrodinámicas que deformen la estructura esférica. Vorobyev y colaboradores [99], trabajando con un láser de femtosegundos sobre titanio puro, observaron que parte del material fundido también se depositaba en forma de gotas o esferas de 20 nm de diámetro en la superficie del material. Las diferencias de tamaño entre nuestro trabajo y éste se deberían al tipo de láser empleado. Por otro lado, la cantidad de material fundido aumenta por el incremento del número de pulsos y el aumento de energía, figura 2e, observándose como las pequeñas gotas de líquido se unen para crear pequeñas estructuras columnares. La probabilidad de que las gotas se unan durante la redeposición del material aumenta con la cantidad de material fundido. Finalmente, a altas energías y gran número de pulsos se produce un exceso de material fundido que se deposita en el borde del cráter, llegando a desdibujar parte del mismo, figura 2c.

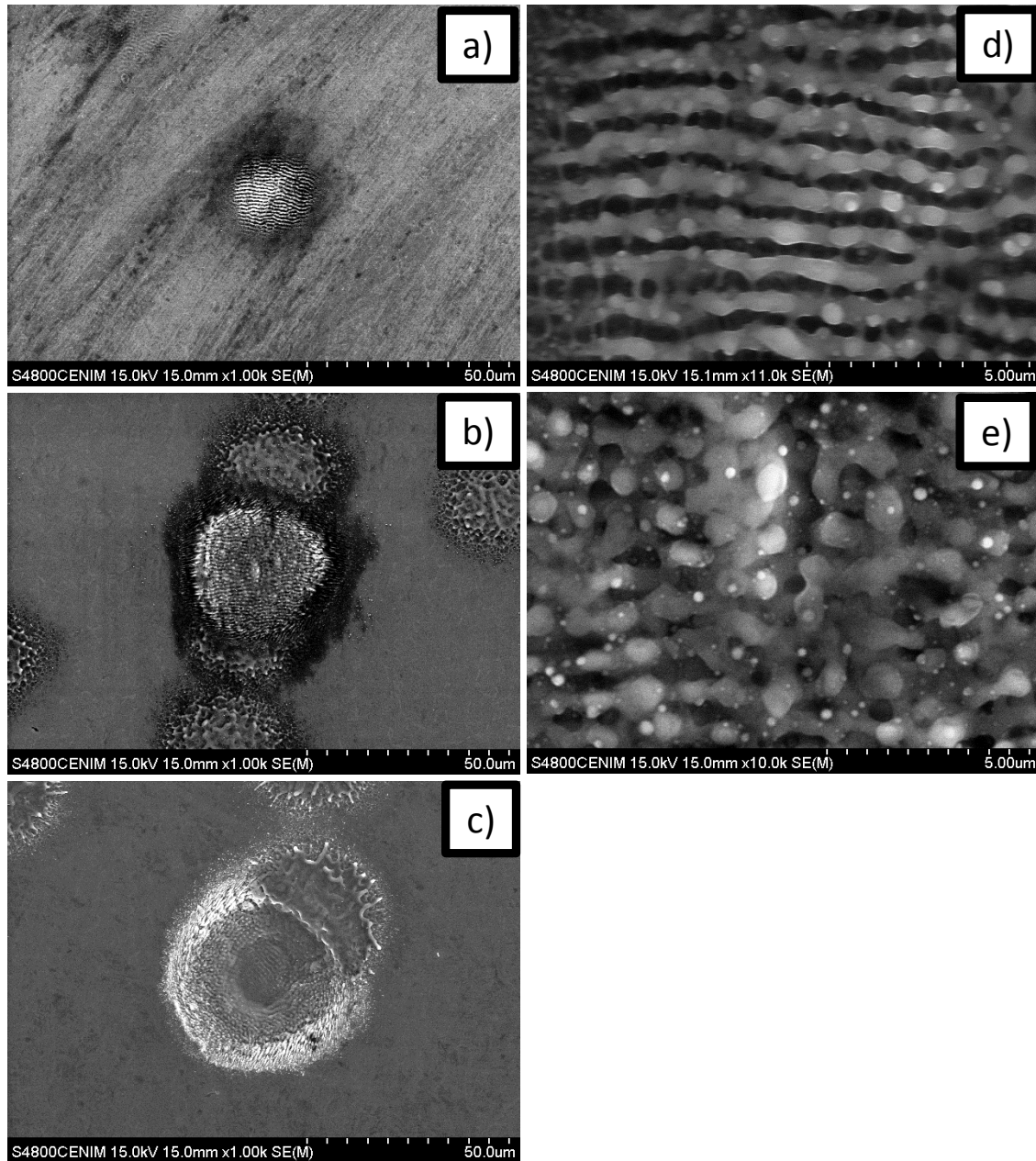


Figura 2. Imágenes de SEM de los impactos del láser en Ti6Al4V a a) 1 μ J y 10 pulsos, b) 10 μ J y 50 pulsos y c) 20 μ J y 200 pulsos, centro de los impactos d) 1 μ J y 10 pulsos y e) 10 μ J y 50 pulsos.

Las nanoestructuras que se observan en las superficies de aluminio texturizadas dependen también de los parámetros de procesamiento láser, figura 3. A diferencia de lo que sucedía en la aleación de titanio, independientemente de la energía y el número de pulsos empleados, se observa una rugosidad con forma de nanoestructura aleatoria, figuras 3d y 3e. Vorobyev [100] observó que se formaban unas estructuras similares a medida que aumentaba el número de impactos sobre una superficie de platino con un láser de 66 fs. Así, cuando el número de impactos era de hasta 10, la superficie adquiría

una nanorugosidad aleatoria que aumentaba la absorbancia de la radiación de manera sustancial en comparación con la superficie no tratada. Por tanto, podría aventurarse que cuando el número de irradiaciones es suficiente, el material fundido podría sufrir una fase explosiva debido a procesos de supercalentamiento, dando como resultado el tipo de morfología que puede verse en la figura 3d. La aparición de este tipo de morfología sería consistente con la explicación anterior sobre la formación de nanoesferas, que se deberían a la rápida expulsión del aluminio líquido y gotas de vapor que posteriormente solidificarían de manera súbita. A medida que aumenta el número de impactos sobre el aluminio, empiezan a aparecer LIPSS similares a los encontrados en la aleación de titanio aunque principalmente situados en el borde del cráter, figuras 3c y 3e. Como sucedía para el titanio, el espaciamiento entre LIPSS coincide con la longitud de onda del láser. La razón por la que aparecen estas nanoestructuras periódicas en los bordes podría tener una doble explicación. Por un lado, estaría relacionada, como hemos comentado anteriormente, al cambio del ángulo de incidencia del haz láser según se va generando el cráter. Por otra, a medida que se aumenta tanto la energía como el número de pulsos, pasando de 1 μJ y 10 pulsos a una irradiación de 20 μJ y 200 pulsos, aumenta la profundidad del cráter, desapareciendo los LIPSS del fondo. En este caso, se podría producir una interferencia entre el haz incidente y el reflejado en la pared del haz, dando lugar a las nanoestructuras encontradas en los bordes del cráter. Finalmente, al comparar los LIPSS en las diferentes aleaciones se observa que en titanio están más definidos que en aluminio. En el trabajo antes referenciado de Vorobyev [100] se explica que la definición de los LIPSS se correlaciona con el coeficiente de energía de acoplamiento de fonón-electrón del material, de manera que cuanto mayor sea el coeficiente, más pronunciados serán los LIPSS. Como el titanio presenta mayor coeficiente de energía de acoplamiento, $3.50 \times 10^{18} \text{ W/K.m}^3$, que el aluminio, $2.45 \times 10^{17} \text{ W/K.m}^3$, [101], los LIPSS en las superficies irradiadas de titanio se observan de forma más clara que en las de aluminio.

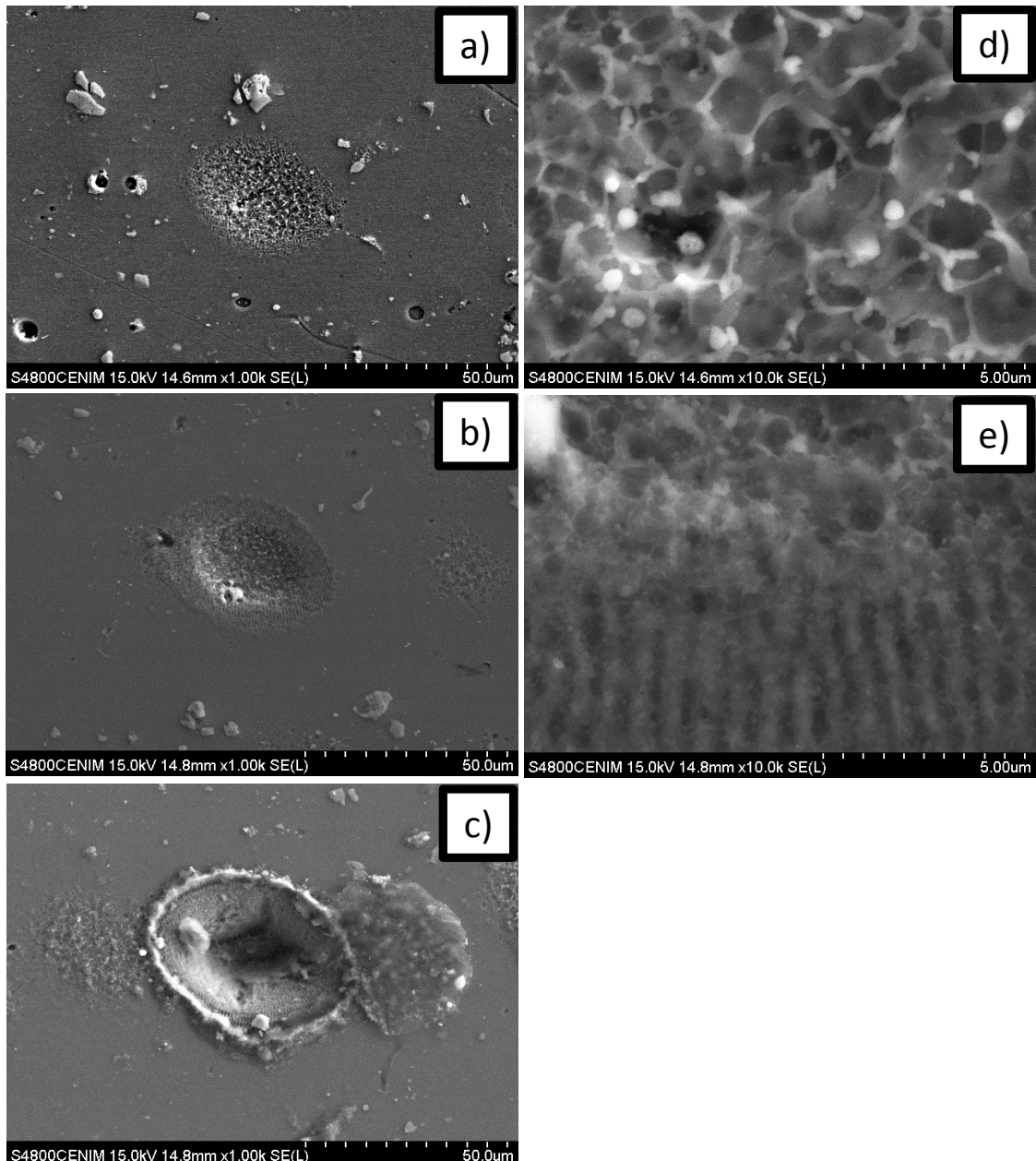


Figura 3. Imágenes de SEM con de los impactos del láser en aluminio 2024-T3 a a) 1 μJ y 10 pulsos, b) 10 μJ y 50 pulsos y c) 20 μJ y 200 pulsos, centro del impacto a d) 1 μJ y 10 pulsos y zona de unión entre pared y centro e) 10 μJ y 50 pulsos.

Mediante la técnica de EDS se determinó la composición superficial de las zonas impactadas. En la tabla 1 se recoge la composición química (% atómico) en función de la energía y el número de pulsos para cada aleación. Como era de esperar, el porcentaje de oxígeno depende de los parámetros láser y de la aleación, pero aumenta cuanto mayor sea el número de pulsos.

Como puede verse en la tabla 1, los impactos generados en titanio muestran presencia de oxígeno en los bordes, mientras que no se observó en el centro. La

explicación podría deberse a que, independientemente de la energía y el número de pulsos, en el titanio se produce un plasma en el centro del impacto que apantalla e impide la llegada de oxígeno, disminuyendo la oxidación en esa zona del impacto. En cualquier caso, también podrían formarse diferentes óxidos sub-estequiométricos deficientes en oxígeno [94], que no pueden detectarse mediante la técnica de análisis aquí empleadas. Por su parte, las superficies impactadas de aluminio mostraban una menor concentración de oxígeno en los bordes que en el centro. El plasma que se genera en el aluminio no apantalla la llegada del oxígeno a la superficie impactada. Asimismo, parece que el apantallamiento es óptimo cuando el cráter se produce a las energías más altas y mayor número de pulsos.

Tabla 1. Composición química en porcentaje atómico de los impactos del láser en ambos materiales.

Zona	Muestra	Ti6Al4V (%)				Aleación de aluminio 2024-T3 (%)			
		O	Ti	Al	V	O	Al	Cu	Mg
Sin texturizar		-	85.76	10.06	4.17	-	96.62	2.01	1.37
Centro	1 μJ y 10 pulsos	-	84.78	10.18	5.05	1.97	93.64	2.66	1.73
	10 μJ y 50 pulsos	-	86.95	9.64	3.40	3.57	93.38	1.99	1.06
	20 μJ y 200 pulsos	-	85.89	10.28	3.83	-	98.82	1.12	-
Bordes	1 μJ y 10 pulsos	10.72	77.95	9.14	2.19	3.97	92.49	2.41	1.36
	10 μJ y 50 pulsos	52.32	40.36	4.83	2.45	8.16	88.93	1.88	1.02
	20 μJ y 200 pulsos	47.79	43.72	6.83	2.01	42.55	54.95	1.08	1.42

Mediante la técnica de perfilometría óptica confocal se han analizado las características morfológicas de los impactos. En la figura 4 se muestran las imágenes de las topografías y los perfiles de los impactos. En ambas aleaciones se apreció que los cráteres tenían una cresta alrededor de la boca. El material fundido eyectado se acumula y enfría rápidamente en los bordes del cráter debido a la presión ejercida por el vapor [88].

La morfología es diferente según la aleación. Tomando como referencia los cráteres obtenidos a 20 μ J y 200 pulsos, figura 4, se puede apreciar que para el caso del titanio se presentan unas paredes casi verticales mientras que para el aluminio tienen una forma más parecida a la gaussiana del haz láser.

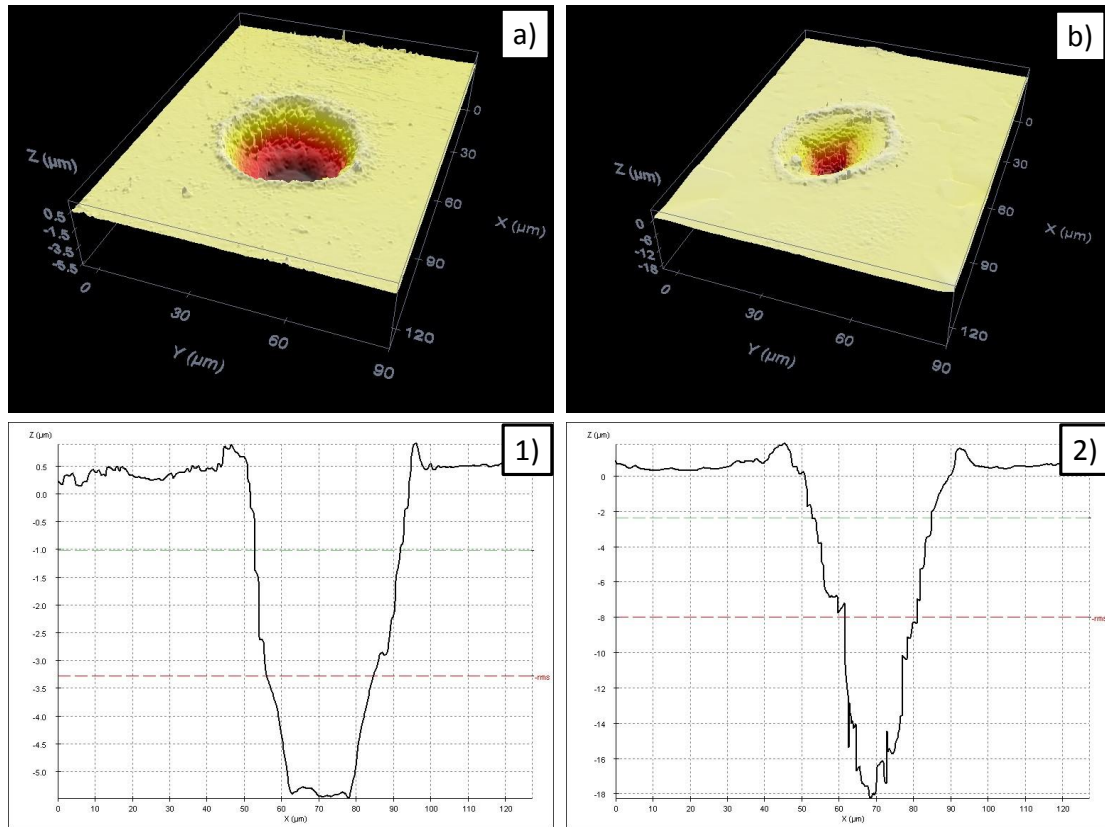


Figura 4. Topografía y perfil obtenida por confocal de los cráteres generados en ambas aleaciones a 20 μJ y 200 pulsos en el a-1) Ti6Al4V y b-2) aluminio 2024-T3.

La profundidad alcanzada es mayor en el aluminio ($\approx 20 \mu\text{m}$) que en el titanio ($\approx 6 \mu\text{m}$), lo cual es lógico dado que la profundidad es mayor cuanto mayor sea la conductividad térmica del material tratado; valores que para el aluminio son de 237.0 W/mK y para el titanio de 21.9 W/mK. Este aspecto se discutirá con detalle más adelante.

En relación con el diámetro, en la figura 5 se muestra el cambio del diámetro del impacto con la energía del haz láser. En ambos metales se observa un crecimiento del diámetro con el aumento de la energía.

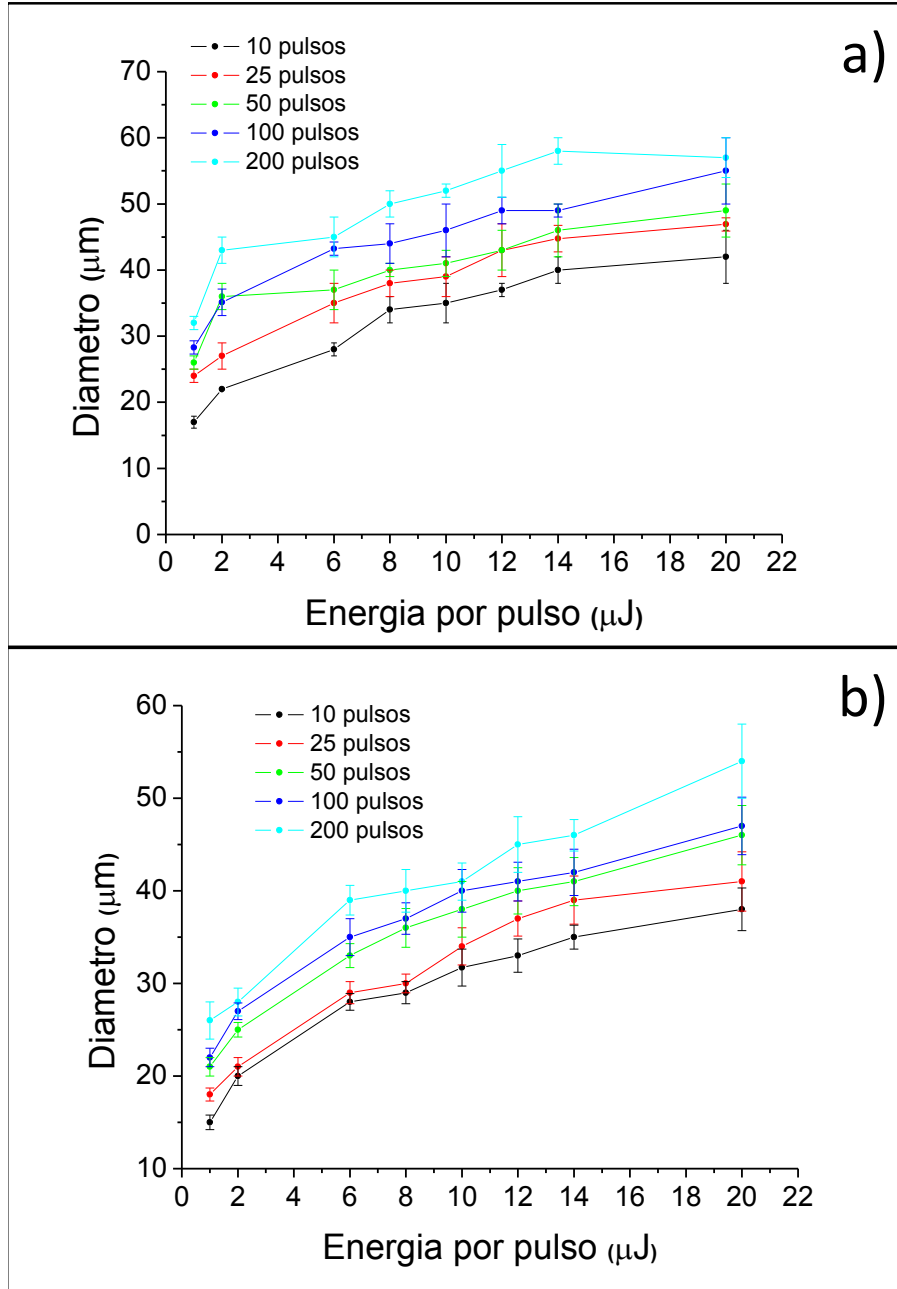


Figura 5. Cambio del diámetro del impacto con la energía por pulso para cada número de pulsos para el a) Ti6Al4V y el b) aluminio 2024-T3.

Para un haz gaussiano, la fluencia de pico y la energía del pulso están directamente relacionados mediante la expresión (1) [102]:

$$\varphi = \frac{2 \cdot E_p}{\omega_0^2 \pi} (1)$$

Donde φ es la fluencia de pico, E_p es la energía por pulso y ω_o es el radio del haz. Asimismo, la fluencia umbral de daño o de ablación, φ_{th} , y el diámetro del cráter generado, D , están relacionados por la ecuación (2) [88, 102]:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln \varphi - 2\omega_0^2 \ln \varphi_{th} \quad (2)$$

Como puede verse en la figura 6 a y b, el cuadrado del diámetro del impacto aumenta linealmente con el logarítmico neperiano de φ . De la pendiente de la recta, puede obtenerse el diámetro del haz, siendo de $24 \pm 2 \mu\text{m}$, valor similar al calculado teóricamente en el capítulo 3, $29.35 \mu\text{m}$.

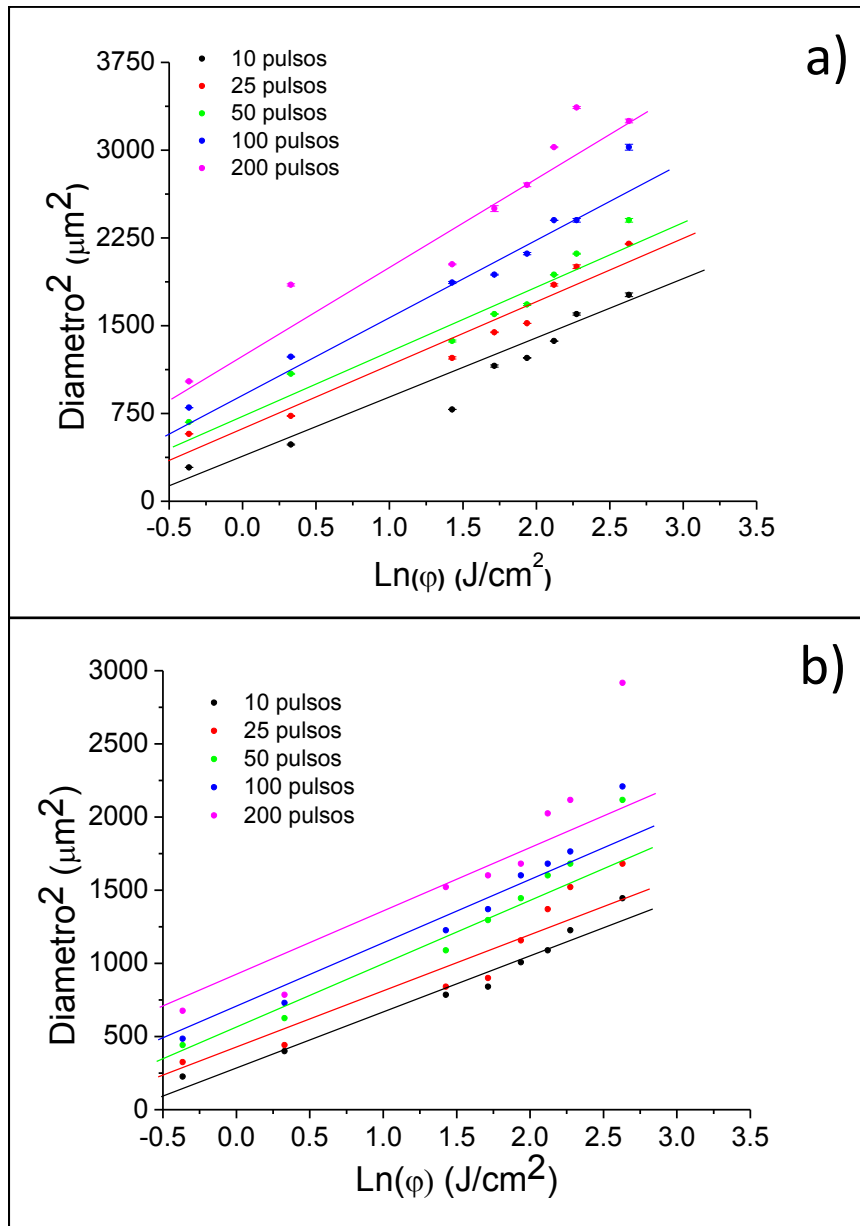


Figura 6. Cambio del cuadrado del diámetro con el logaritmo neperiano del flujo de energía para cada número de pulsos el a) Ti6Al4V y el b) aluminio 2024-T3.

Igualmente, en esta figura se observa que el diámetro del impacto aumenta con el número de pulsos debido a que, como se ha explicado anteriormente, los cambios en la superficie generados por el primer impacto incrementan la absorción de los pulsos sucesivos, dado que la radiación láser reflejada por la superficie plana rebota en las estructuras producidas por el láser volviendo a impactar sobre el metal.

Por otro lado, se vio que los diámetros de los impactos en titanio son mayores que los impactos realizados en aluminio para las mismas condiciones de texturización. En principio, esto parece contradictorio porque la energía de evaporación del titanio, 11.500 KJ/cm^3 , es mayor que la correspondiente al aluminio, 7.670 KJ/cm^3 . Así pues, cabría pensar que para las mismas condiciones de texturización, la ablación de la superficie de titanio es menor que para el caso de las superficies de aluminio.

En la figura 7a se muestra el cambio del φ_{th} , fluencia umbral de ablación, con el número de pulsos para cada aleación. El valor de φ_{th} disminuye al aumentar el número de pulsos en ambos metales.

El incremento de la absorción superficial que generan los pulsos anteriores se determina para cada aleación mediante la siguiente ecuación (3) [102, 103]:

$$\log(N \cdot \varphi_{th(N)}) = \log \varphi_{th(1)} + S \cdot \log N \quad (3)$$

Donde, N es el número de pulsos, $\varphi_{th(N)}$ es la fluencia umbral de ablación para un número de pulsos N , $\varphi_{th(1)}$ es la fluencia umbral de ablación para un único pulso y S es el coeficiente de incubación.

Los valores obtenidos mediante la ecuación (3) muestran que el coeficiente de incubación S es menor para el titanio, 0.59, que para el aluminio, 0.67, tal y como puede deducirse de la figura 7b. Por tanto, esto permite explicar los resultados obtenidos, dado que la fluencia umbral de ablación para un sistema de múltiples pulsos en titanio es menor que en aluminio.

Por otra parte, un factor muy importante en la interacción haz láser-material es el $\varphi_{th(1)}$ que es menor en el caso del titanio, 0.447 J/cm^2 , que en el aluminio, 0.531 J/cm^2 . El primer pulso encuentra una superficie lisa cuya absorción sólo depende de la reflectividad del metal en la longitud de onda 1064nm. Como se indicó en el capítulo 3, la superficie de titanio pulido tenía una reflectividad en esta longitud de onda, del 57%,

mientras que en aluminio llegaba a ser del 97%. Así pues, el titanio absorbe mayor parte de radiación del primer pulso que el aluminio, y por tanto, el flujo de energía para evaporar aluminio es mayor que en titanio.

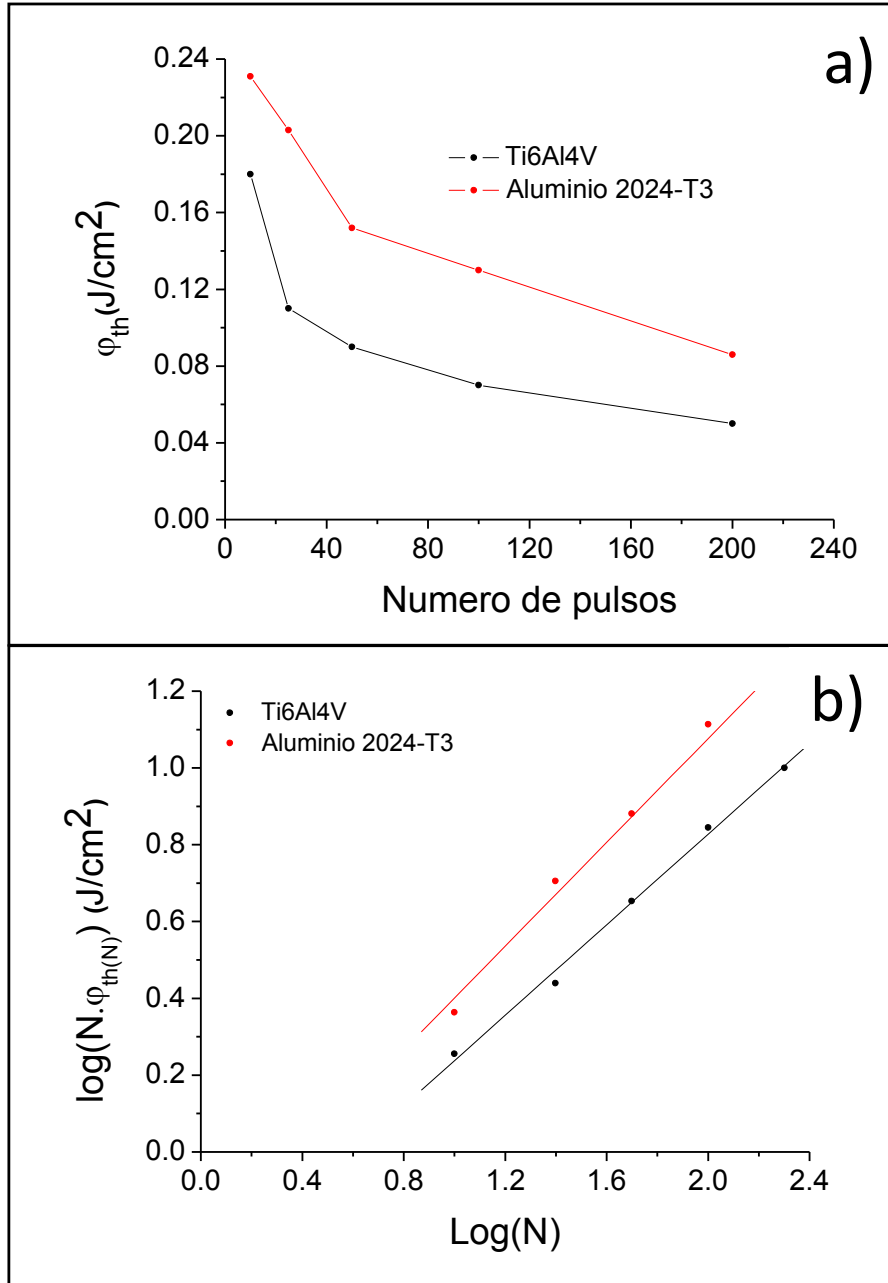


Figura 7. Evolución del flujo de energía del umbral de daño según el número de pulsos. a) Flujo de energía contra el número de pulsos y b) logaritmo decimal de la acumulación de flujo de energía con el logaritmo del número de pulsos.

La profundidad de los cráteres generados en cada aleación para los diferentes parámetros láser empleados se muestra en las figuras 8 a y 8 b. Al igual que sucedía con

el diámetro, la profundidad aumenta con el incremento de la energía y el número de pulsos. Al comparar las profundidades de los cráteres generados con los mismos parámetros para cada aleación, se observa que los cráteres son menos profundos en titanio, figura 8a, que en aluminio, figura 8b.

La profundidad de ablación que origina el impacto láser sobre las superficies metálicas está determinada por φ y φ_{th} como se muestra en la siguiente ecuación (4) [88]:

$$L = l \cdot \ln \varphi - l \cdot \ln \varphi_{th} \quad (4)$$

Donde, L es la profundidad del material eliminado por pulso y l es la profundidad de penetración efectiva de la energía del láser. Representando el material eliminado por pulso, L , frente al $\ln E_p$ (ecuación 1) puede determinarse el valor de l , que para el titanio es menor, 5.8 ± 0.5 nm, que para el aluminio, 30 ± 3 nm, figura 8c.

En la bibliografía [88, 102] se indica que la ablación del material sucede por diferentes procesos según la duración del pulso, el flujo de energía y de las propiedades físicas del material. En los láseres de picosegundos, durante la ablación láser su energía se absorbe, en primer lugar, por los electrones libres del metal y debido al acoplamiento fonón-electrón, esta energía se transfiere a la red cristalina. Así, en la superficie se produce una transición directa sólido-vapor o sólido-plasma aunque en el interior del cráter el metal sigue en estado líquido [104]. Cuando el tiempo de acoplamiento fonón-electrón es menor que la duración del pulso, los electrones de los átomos de la superficie difunden la energía hacia átomos más interiores, y por consiguiente, se produce un gradiente de temperaturas que se traduce en una determinada longitud de difusión térmica.

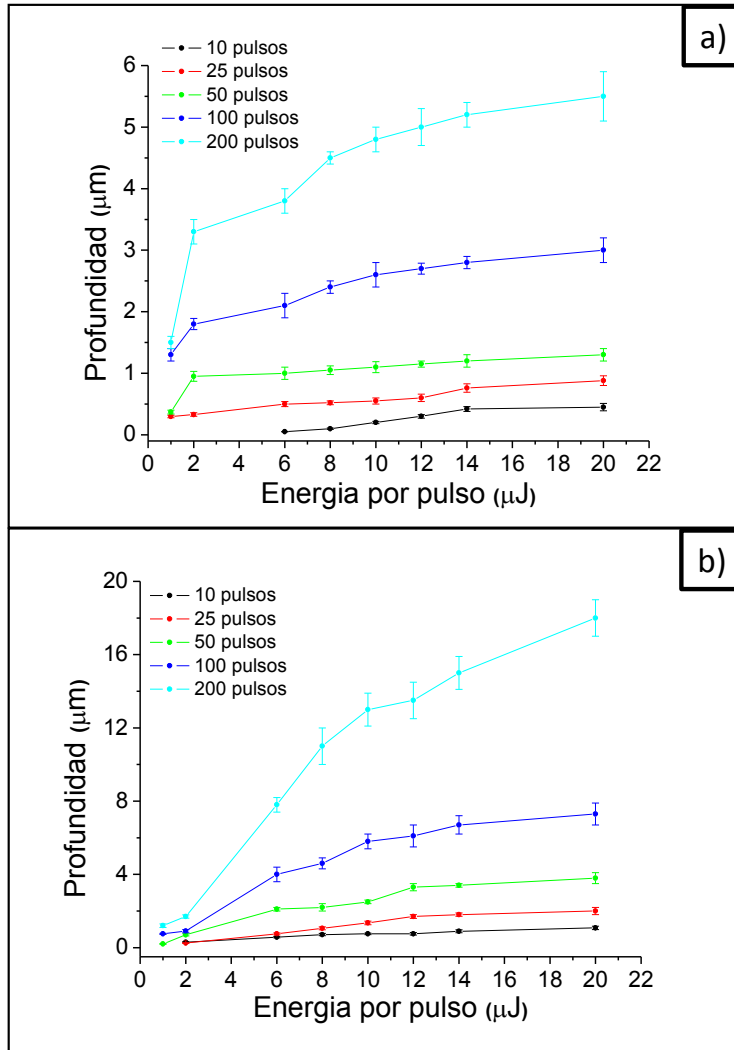
Con el fin de corroborar los resultados experimentales obtenidos respecto al valor de la profundidad de penetración efectiva de la energía del láser, l , hay que calcular la longitud de difusión térmica. La profundidad de difusión térmica define la distancia sobre la que se producen los cambios de temperatura en un determinado tiempo. Por eso, puede expresarse como (5):

$$l \approx \zeta \sqrt{k \cdot \tau} \quad (5)$$

Donde, ζ es una constante que depende de la geometría del sistema y cuyo valor es del orden de la unidad, k es la difusividad térmica del material y τ es el tiempo que dura la difusión, típicamente el tiempo de duración del pulso láser [97].

En la presente Tesis Doctoral se ha empleado un láser con pulsos de duración de 10 ps. Dado que los tiempos de acoplamiento fonón-electrón del titanio y del aluminio son de 5.8 ps y 4.3 ps respectivamente, la profundidad de difusión térmica puede calcularse de acuerdo a ecuación (5).

Así pues, el factor de penetración del láser está influenciado por la difusividad térmica de los materiales. En el aluminio, la difusividad térmica es de $0.029 \text{ cm}^2/\text{s}$ para el aluminio y de $0.900 \text{ cm}^2/\text{s}$ para el titanio, lo que implica una l de 5.4 nm para el titanio y de 30 nm para el aluminio, lo que está de acuerdo con los datos obtenidos experimentalmente obtenidas de la figura 8c ($5.8 \pm 0.5 \text{ nm}$ para el titanio y $30 \pm 3 \text{ nm}$ para el aluminio). Por esta razón, a las mismas energías de procesado se producen cráteres de mayor profundidad en el aluminio que en el titanio.



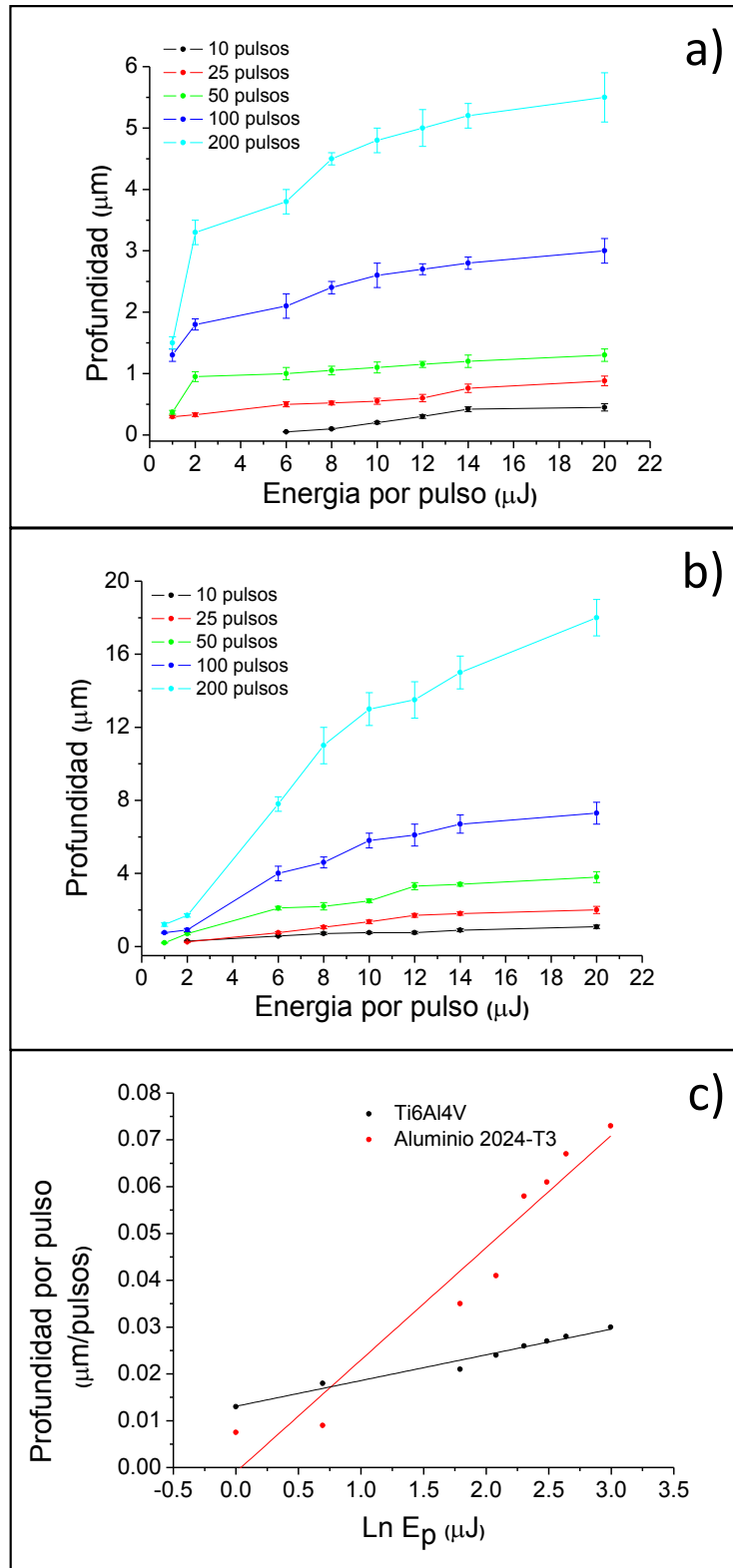


Figura 8. Gráficas de la profundidad de los impactos en función de la energía por pulso para distintos números de pulsos. a) Ti6Al4V, b) aluminio 2024-T3, c) profundidad de material eliminado por pulso frente al logaritmo neperiano de la energía por pulso.

En la figura 9 se muestra la variación del volumen de los cráteres con la energía y el número de pulsos para cada aleación. Como se ha explicado, los cráteres en ambas aleaciones aumentan de tamaño al incrementar el número de pulsos y la energía de los impactos, por lo que el volumen del cráter también aumentará. De acuerdo con lo anteriormente explicado, los cráteres diseñados con los mismos parámetros láser presentan menor volumen en el titanio, figura 9a, que en el aluminio, figura 9b, lo que está relacionado con el proceso de ablación del material.

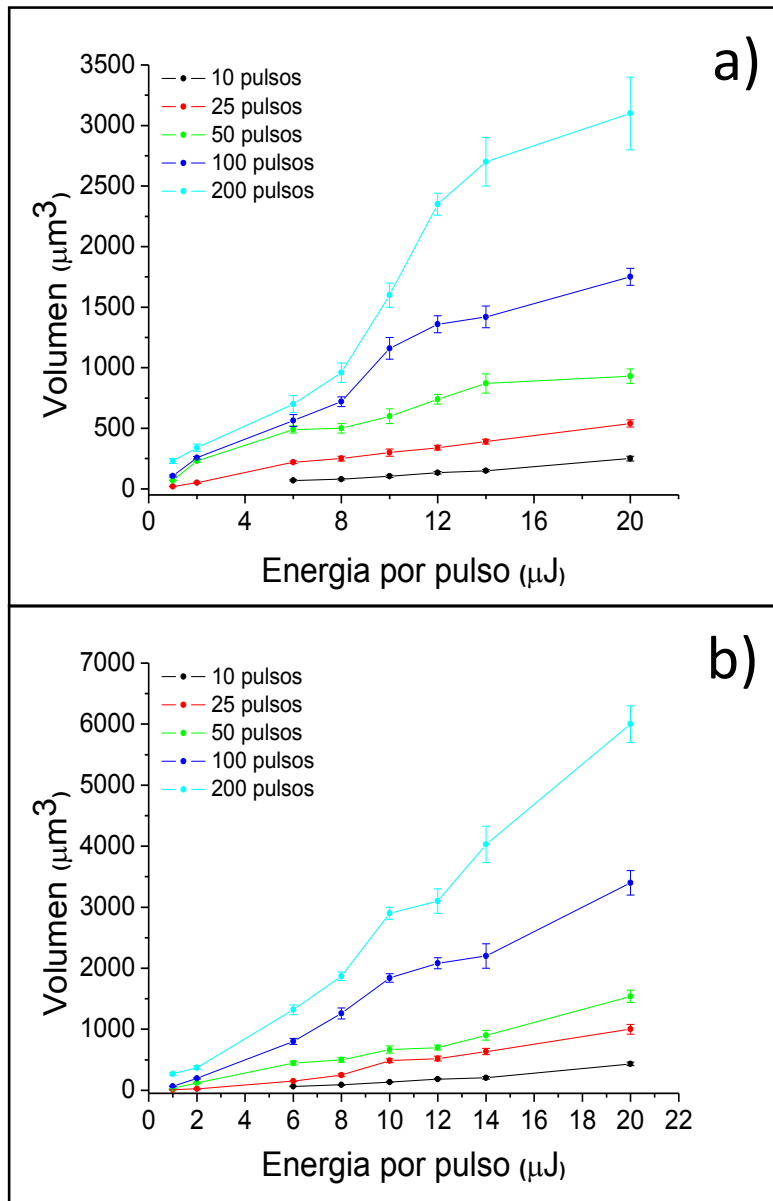


Figura 9. Volumen de los impactos para cada número de pulsos en función de la energía por pulso en a) Ti6Al4V y en b) aluminio 2024-T3.

Texturas con patrones de cráteres.

Como ya se ha comentado, los distintos trabajos aparecidos en la literatura relativos a las relaciones entre fricción y texturización, indican que los mejores resultados se obtienen cuando se consigue una relación diámetro/profundidad de 10. De acuerdo con las figuras 5a-b y figuras 8a y 8b relativas al diámetro y profundidad de los cráteres en función de la energía por pulso, se ve que las condiciones experimentales óptimas para generar patrones de cráteres fueron de 8 μJ y 200 pulsos para la aleación de titanio y de 6 μJ y 100 pulsos para la de aluminio.

En la presente tesis doctoral se han diseñado patrones de cráteres con distinta densidad de superficie tratada para cada aleación. Una representación esquemática del patrón se recoge en la figura 10.

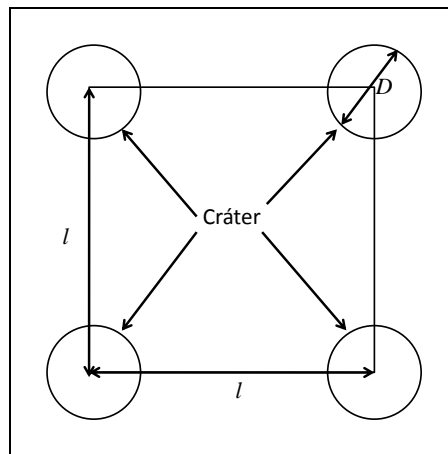


Figura 10. Esquema del patrón de cráteres.

La variación de las densidades de cráteres por unidad de superficie, r_c , se realizó modificando la distancia entre los centros de los cráteres, ya que como se observa en la ecuación (6), la densidad es función de esta distancia:

$$r_c = \left(\frac{\pi \cdot D^2}{4 \cdot l^2} \right) \times 100 \quad (6)$$

Donde, D es el diámetro del cráter y l la distancia entre centros de los cráteres. Los parámetros geométricos empleados en la generación de los patrones de cráteres es el que se recoge en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros seleccionados para las distintas densidades de cráteres por unidad de área para cada uno de los materiales.

r_c (%)	l en Ti6Al4V(μm)	l en Aluminio 2024-T3 (μm)
5	170	145
10	120	100
20	85	75
30	70	60
40	60	53
50	55	47

Las micrografías ópticas de los diferentes patrones de cráteres diseñados se recogen en la figura 11. En estas micrografías se distinguen junto a los cráteres, y sobre todo a menores densidades de cráteres, las huellas de otros impactos láser que se deben a que la frecuencia del pulso es mayor que la velocidad de desplazamiento, lo que hace que se puedan producir impactos intermedios que, en cualquier caso, no tienen efectos apreciables sobre la superficie de la aleación.

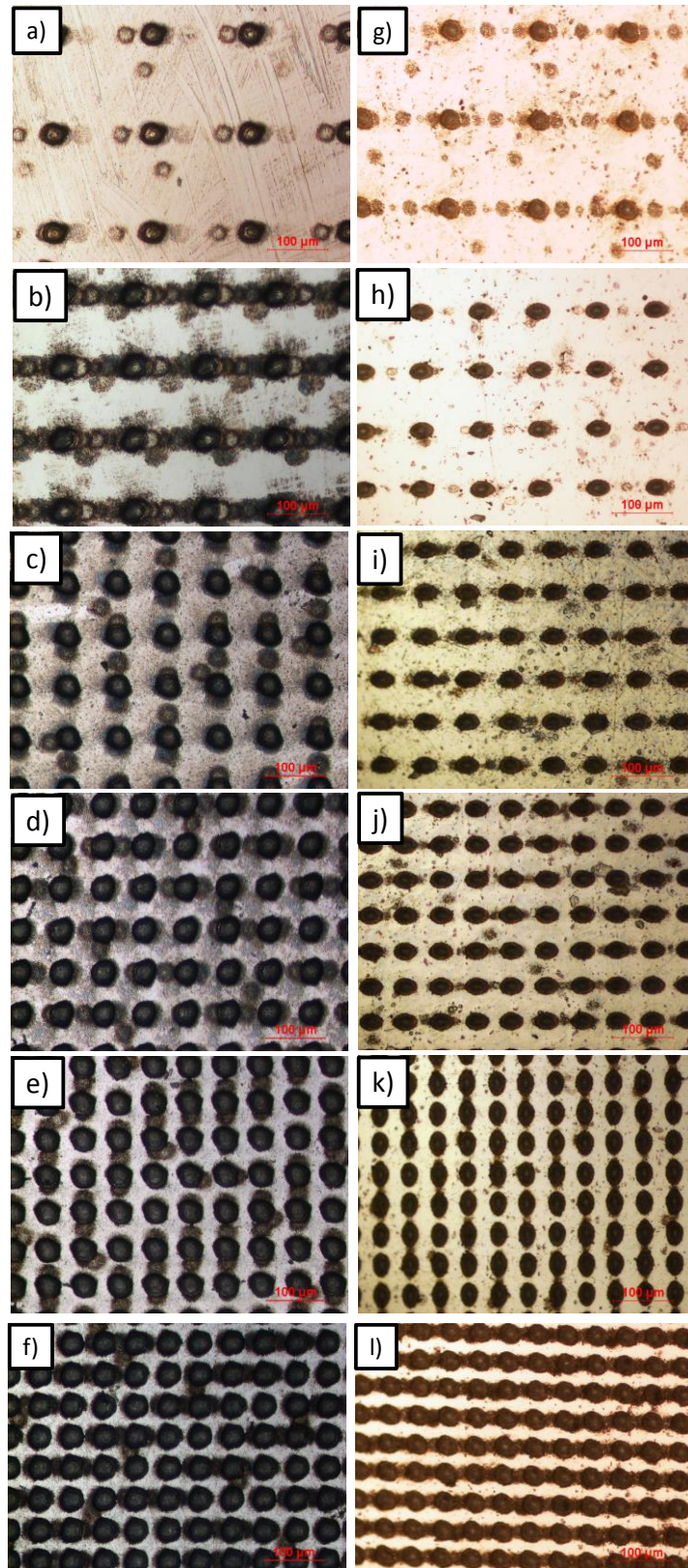


Figura 11. Micrografías ópticas de los patrones de cráteres con distintas densidades para ambas aleaciones. Ti6Al4V a) 5%, b) 10%, c) 20%, d) 30%, e) 40%, f) 50 % y g-l) ídem para el aluminio 2024-T3.

En la figura 12 se muestran las imágenes de SEM con electrones secundarios de los patrones de cráteres en cada aleación. Cada cráter que forma parte del patrón está bien definido en ambas aleaciones, observándose la formación de diferentes nanoestructuras dentro de los cráteres, como ya se describió anteriormente.

Los cráteres en titanio, figura 12a, presentan LIPSS en toda su extensión mientras que los cráteres generados en aluminio, figura 12b, mostraron nanoestructuras aleatorias en el fondo del cráter y LIPSS en sus paredes. Ambas morfologías se corresponden con las descritas en el apartado anterior.

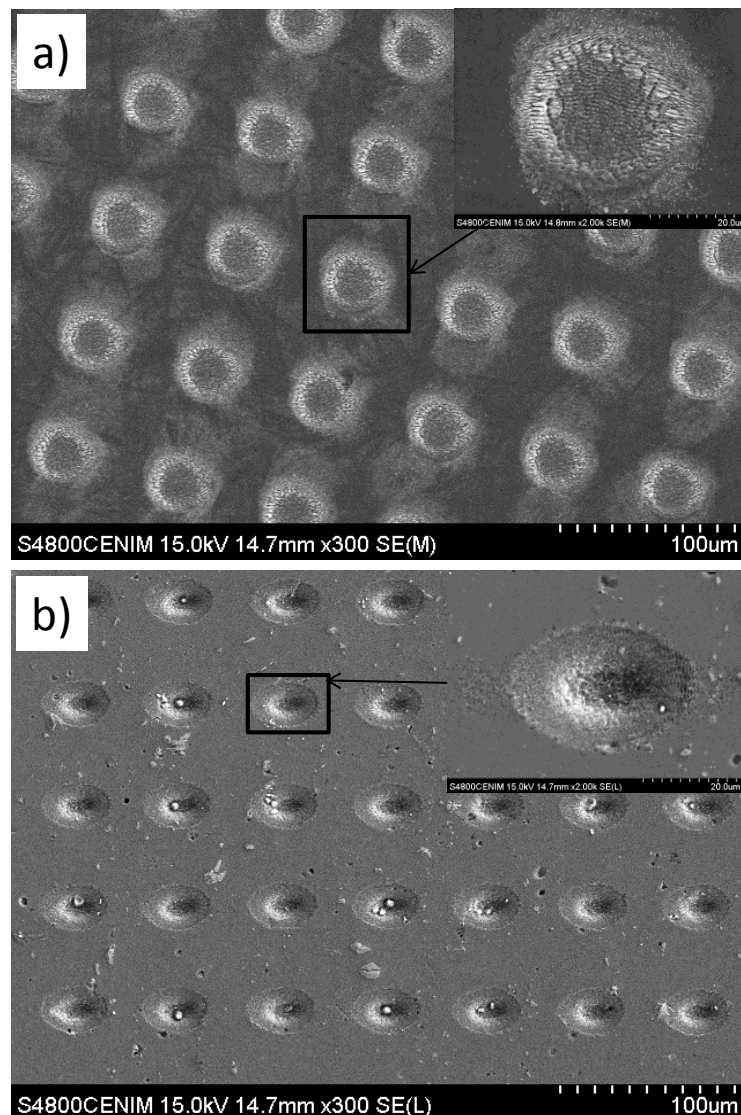


Figura 12. Imágenes de SEM con electrones secundarios de los patrones de cráteres a) en Ti6Al4V y b) en aluminio 2024-T3.

Las imágenes de SEM con electrones retrodispersados de los patrones de cráteres se muestran en la figura 13. Los patrones de cráteres en titanio exhiben una

tonalidad oscura en sus bordes posiblemente por la formación de un óxido de titanio en esta zona, figura 13a. Las superficies texturizadas de la aleación de aluminio con patrones de cráteres también mostraban zonas de tonalidad más clara, que pueden corresponderse con intermetálicos o/y segundas fases, figura 13b.

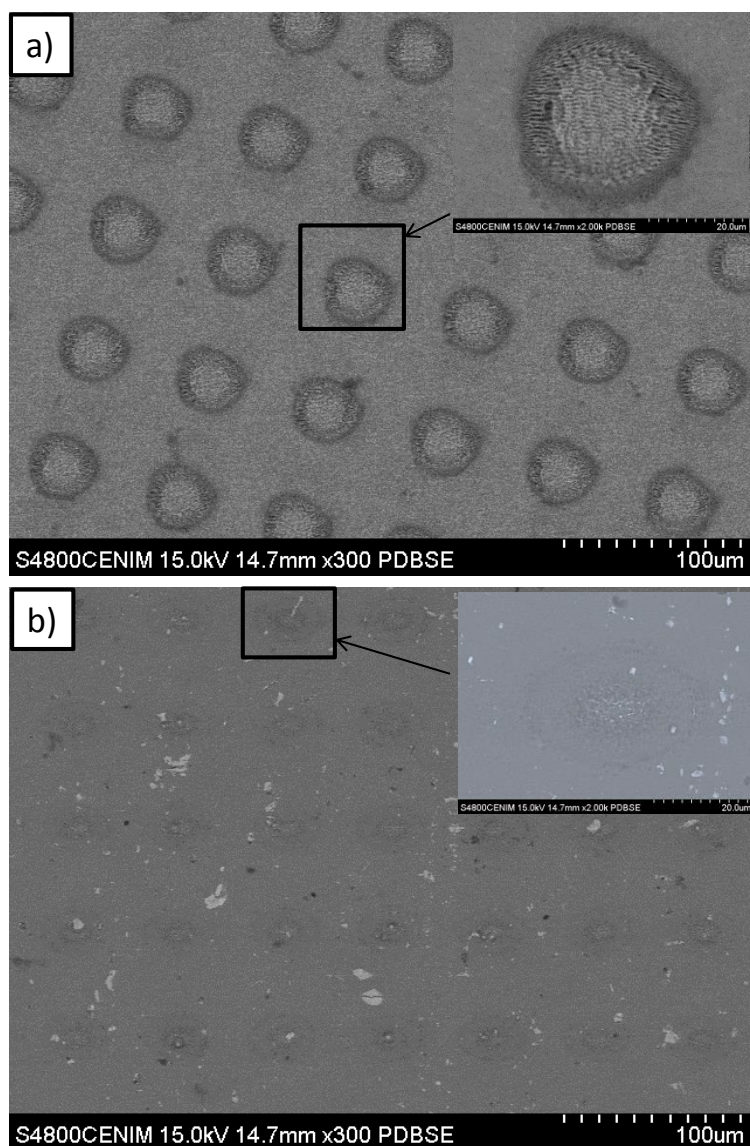


Figura 13. Imágenes de SEM con electrones retrodispersados de los patrones de cráteres a) en Ti6Al4V y b) en aluminio 2024-T3.

La composición química de las distintas zonas de estos cráteres, bordes y centros, se ha obtenido mediante EDS, tabla 3. Se constata la presencia de oxígeno en las zonas irradiadas para ambas aleaciones por la oxidación del material, con las mismas características que las que se describieron anteriormente; es decir, la presencia de oxígeno en los bordes externos del cráter para el caso del titanio y en toda su área para la aleación de aluminio.

Tabla 3. Composición química, en porcentaje atómico, obtenida mediante EDS en distintas zonas de los patrones de cráteres.

Zona		Ti6Al4V (%)				Aluminio 2024-T3 (%)			
		O	Ti	Al	V	O	Al	Cu	Mg
Sin texturizar		-	85.76	10.06	4.17	-	96.62	2.01	1.37
Cráter	Centro	-	85.70	10.95	4.05	5.43	89.65	1.93	1.60
	Boca	12.80	80.70	4.05	2.45	7.18	91.06	1.91	1.24

En la figura 14 se aprecian las imágenes topográficas obtenidas mediante microscopía confocal de los patrones de cráteres para ambas aleaciones. Como puede observarse, la textura es regular tanto en la distancia entre cráteres como en la geometría. Sin embargo, y como era de esperar de acuerdo a los resultados del apartado anterior, las dimensiones de los cráteres son distintas para cada aleación. En el titanio ,figura 14 a-1, los cráteres tienen un diámetro de $45\pm4\ \mu\text{m}$ y una profundidad de $4.5\pm0.4\ \mu\text{m}$, mientras que en aluminio el diámetro y profundidad es de $37\pm2\ \mu\text{m}$ y $4.0\pm0.4\ \mu\text{m}$, respectivamente, figura 14b-2.

También, se aprecia la presencia de crestas alrededor del cráter con una altura menor de $1\ \mu\text{m}$ para ambas aleaciones. Las crestas se forman por la rápida resolidificación del material fundido. Además, se comprueba que los impactos entre los cráteres que se distinguían en las micrografías ópticas de la figura 11 no afectan a la topografía general de patrones porque se generan con un único pulso.

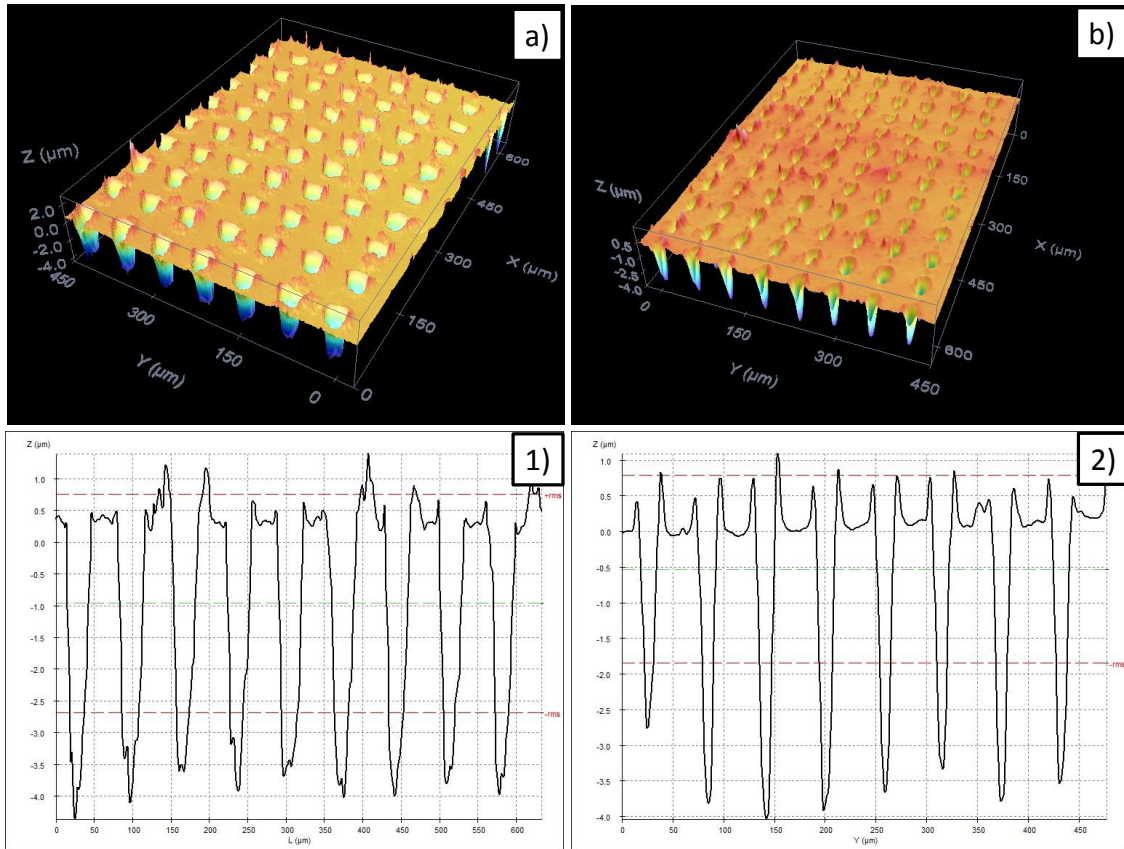


Figura 14. Topografías y perfiles tomados con microscopía confocal de los patrones de cráteres en a-1) Ti6Al4V y en b-2) Aluminio 2024-T3.

Por otro lado, la rugosidad de los patrones de cráteres aumenta, lógicamente, con el incremento de la densidad de cráteres, figura 15. Los patrones de cráteres en titanio generan una mayor rugosidad que los patrones en aluminio, dado su mayor diámetro y profundidad.

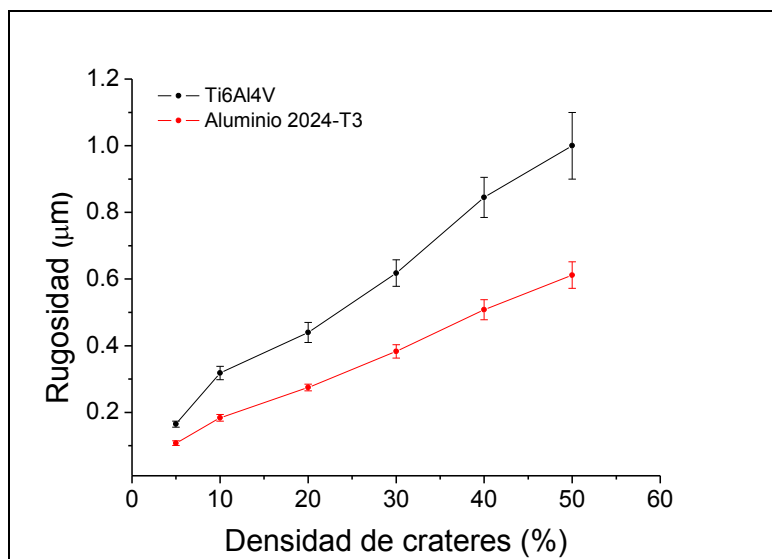


Figura 15. Gráfica de la rugosidad de los patrones de cráteres en función de su densidad de texturas por unidad de área en las dos aleaciones.

4.2. Superficies texturizadas mediante barridos láser.

Las energías y velocidades de barrido empleadas para producir estas superficies son las que se recogen en el capítulo 3. La frecuencia ha sido constante en todos los casos, 10 KHz. Al igual que en el caso de los cráteres, el objetivo es fabricar surcos cuya anchura sea diez veces mayor que su profundidad. Los surcos también pueden actuar como rodamientos microhidrodinámicos, aumentando la capacidad de lubricación sobre el material. Además, los surcos van a presentar diferente comportamiento frente a la fricción según la dirección de deslizamiento sea paralela o perpendicular al surco [3, 105].

Los barridos láser están formados por pulsos sucesivos solapados entre sí, tal y como puede apreciarse en la figura 16.

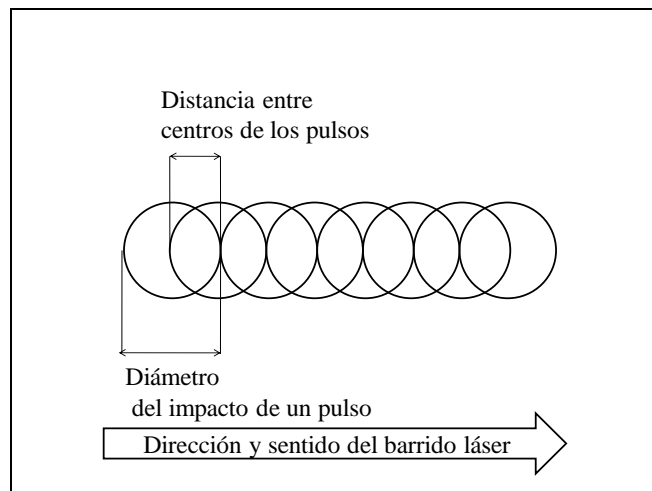


Figura 16. Esquema de un barrido generado por impactos de pulsos láser.

El número de pulsos efectivos del barrido láser viene determinado por la frecuencia de pulsos, f , la velocidad de barrido, v , y el diámetro del haz focalizado, D , que de acuerdo con lo calculado en este capítulo era de 24 μm . Estos parámetros se relacionan entre sí de acuerdo a la ecuación (7) [21]:

$$n = \frac{D \cdot f}{v} \quad (7)$$

En el presente estudio y para las velocidades de barrido empleadas, el número de pulsos efectivos varió entre 10 y 200 para las velocidades de 24 y 1.2 mm/s respectivamente. El grado de solape, GS, de dichos pulsos vendrá entonces dado por la relación (8) [106]:

$$GS = 1 - \frac{v}{D \cdot f} \cdot 100 \quad (8)$$

Con los parámetros elegidos en este trabajo, el grado de solape alcanzado varió entre el 90 y el 99.5%.

Como habíamos visto en el apartado referente a las texturas generadas por los impactos láser, en función de los parámetros de procesado y el tipo de aleación, se podían obtener “huellas”, cuando la forma sobre la superficie era casi plana o “cráteres” cuando presentan una mayor profundidad. De la misma manera, los barridos láser pueden crear texturas planas que llamaremos “cordones”, y texturas con profundidad que denominaremos “surcos”. Los cordones se generan mediante el solapamiento de huellas, mientras que los surcos se producen por el solapamiento de cráteres. Al igual que en el caso de los impactos, los parámetros láser que producen una u otra textura dependen de cada aleación y son distintos.

Como puede apreciarse en la figura 17, todos los barridos láser realizados generan un mayor impacto sobre la superficie de titanio, figura 17a-e, que sobre la de aluminio, figura 17 f-j, excepto para las mayores energías de texturización ensayadas.

En el titanio, los barridos láser crean cordones cuando la velocidad de barrido es de 24 mm/s y su energía inferior a 6 μ J, figura 17a-c, mientras que los barridos realizados a menores velocidades o mayores energías generan surcos, figura 17d-e.

En el caso de aleación de aluminio, los barridos realizados a 24 mm/s y a 1 μ J, figura 17f, apenas producen efecto sobre la superficie. Cuando la velocidad es de 24 mm/s y 2 μ J de energía tampoco hay cambios significativos sobre la superficie del aluminio, figura 17g. Por el contrario, cuando se disminuye la velocidad de barrido a 9.6 mm/s, aun manteniendo la energía de 1 μ J, se generan el tipo de texturas al que hemos denominado como “cordones”, figura 17h. Para energías más altas y la misma velocidad de 9.6 mm/s, se obtienen surcos, figura 17i. Dicha textura también puede conseguirse con barridos más lentos y de menor energía por pulso, 1 μ J, o con barridos

más rápidos, 24 mm/s, y mayores energías, 3 μJ . Además, los surcos se obtienen igualmente mediante los barridos de menor velocidad, 1.2 mm/s, y mayor energía, 10 μJ , figura 17j.

Como ya se ha discutido, la fluencia umbral de ablación es la responsable de que se produzcan distintos tipos de textura entre las aleaciones para las mismas condiciones experimentales. Además, al aumentar la rugosidad por efecto de los pulsos solapados las superficies metálicas incrementan la absorción de la radiación laser.

Al igual que con los cráteres, las superficies barridas por el láser cambian de tonalidad. En las superficies de aluminio tratadas se ve una tonalidad marrón oscura debido al material oxidado térmicamente durante la texturización. En cuanto a las superficies de titanio barridas, también se aprecia un cambio en la tonalidad con respecto a la superficie pulida, y dicha tonalidad es diferente según la energía y la velocidad empleadas. El color de la zona tratada varía de amarillo, figura 17a, a azul oscuro, figura 17d, con la disminución de la velocidad de barrido y el aumento de la energía del haz. Pérez del Pino y colaboradores [107], observaron resultados similares en superficies de titanio puro texturizadas mediante cordones solapados generados con un láser de Nd: YAG de 300 ns. Puesto que los tratamientos se realizan sin protección gaseosa, el oxígeno se difunde en el titanio líquido, reaccionando con él, dando lugar a la formación de diferentes óxidos. Así, en función del tipo de óxido generado puede encontrarse una variación del color entre amarillento, cuando el óxido es una mezcla de $\text{Ti}_2\text{O} + \text{TiO}$, y azulado, debido a la aparición de otros óxidos como el Ti_2O_3 junto con TiO_2 . Por último, no hay que olvidar que la capa de óxido se va engrosando con la disminución de la velocidad de barrido y con el aumento de la energía, pudiéndose crear fenómenos de interferencia.

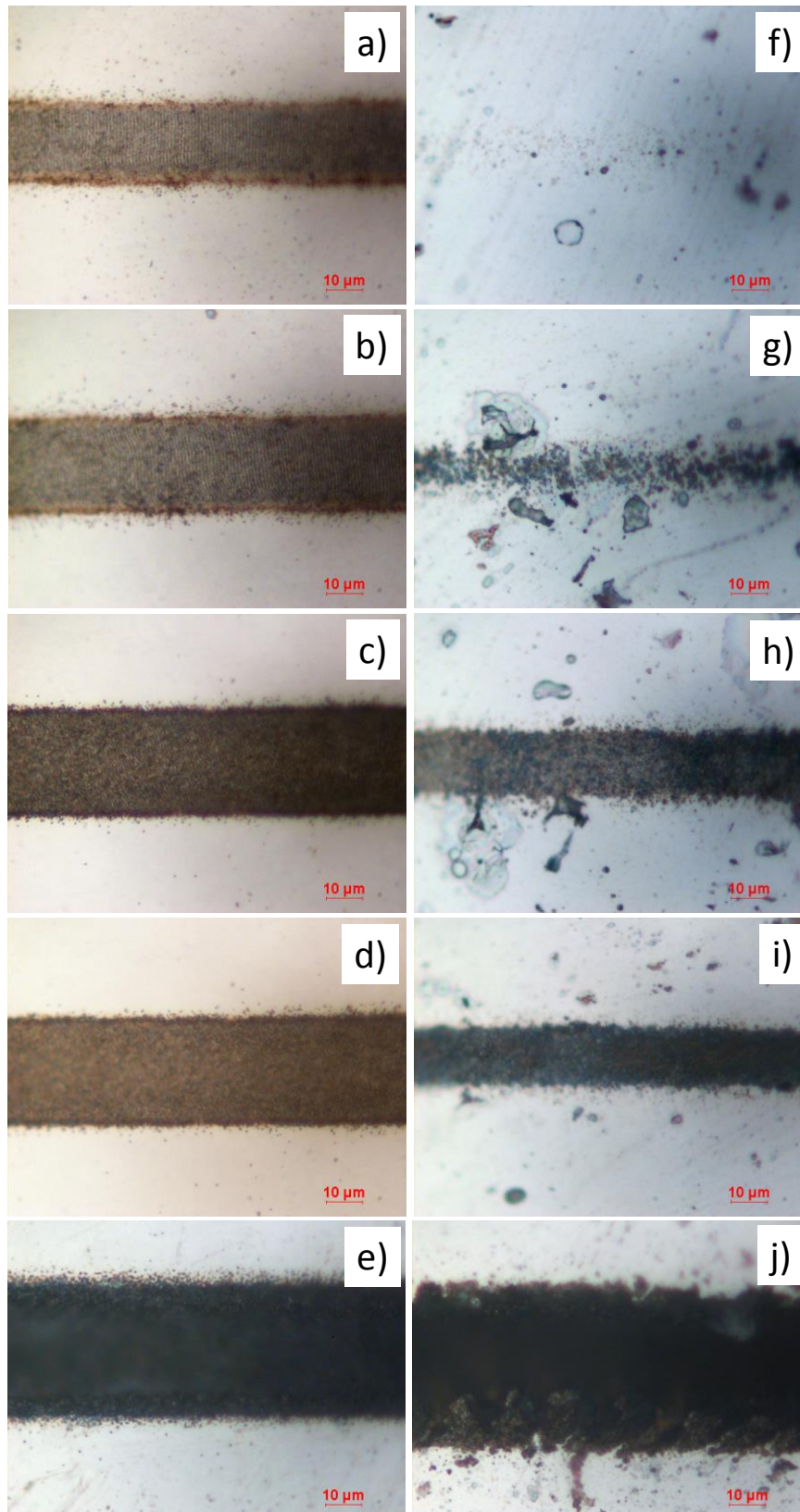


Figura 17. Micrografías ópticas de los barridos láser en ambas aleaciones. Ti6Al4V a) 24 mm/s y 1 μ J, b) 24 mm/s y 2 μ J, c) 9.6mm/s y 1 μ J, d) 9.6 mm/s y 2 μ J, y e) 1.2 mm/s y 10 μ J f-j) en aluminio 2024-T3 en las mismas condiciones.

A medida que se aumenta la energía por pulso del láser, se produce la formación de LIPPS en ambas aleaciones, tal y como se puede apreciar en la figura 18 correspondiente a imágenes de SEM obtenidas con electrones secundarios. No obstante, muestran diferentes morfologías dependiendo tanto de la aleación como de los parámetros de procesado.

Tanto en el titanio como en el aluminio, los barridos a bajas energías y velocidades rápidas presentan LIPSS del mismo tipo que el que aparecía en los cráteres, pero mientras que en el primero la formación de estas nanoestructuras periódicas se mantiene incluso a altas energías, no ocurre lo mismo para el aluminio. Es importante recordar, como se describió en el apartado anterior, que en el caso de los impactos en aluminio no se formaban LIPSS en los centros de los cráteres sino una nanoestructura aleatoria. En ese caso, se achacaba a la formación de una fase explosiva rápida en la que las gotas de Al eran expulsadas del cráter seguidas de una rápida solidificación, lo que podría dar lugar a la aparición de nanoesferas. Sin embargo, en el caso de los surcos siempre aparecen los LIPSS, tanto en el fondo del surco como en las paredes. La explicación debería encontrarse en el hecho de que el barrido láser está constituido por el solapamiento de pulsos sucesivos. En estas condiciones, en las que el grado de solapamiento es muy alto, se podría producir de manera natural la interferencia del haz incidente con la onda dispersa que se genera en la superficie fundida, provocando la formación de los mencionados LIPSS.

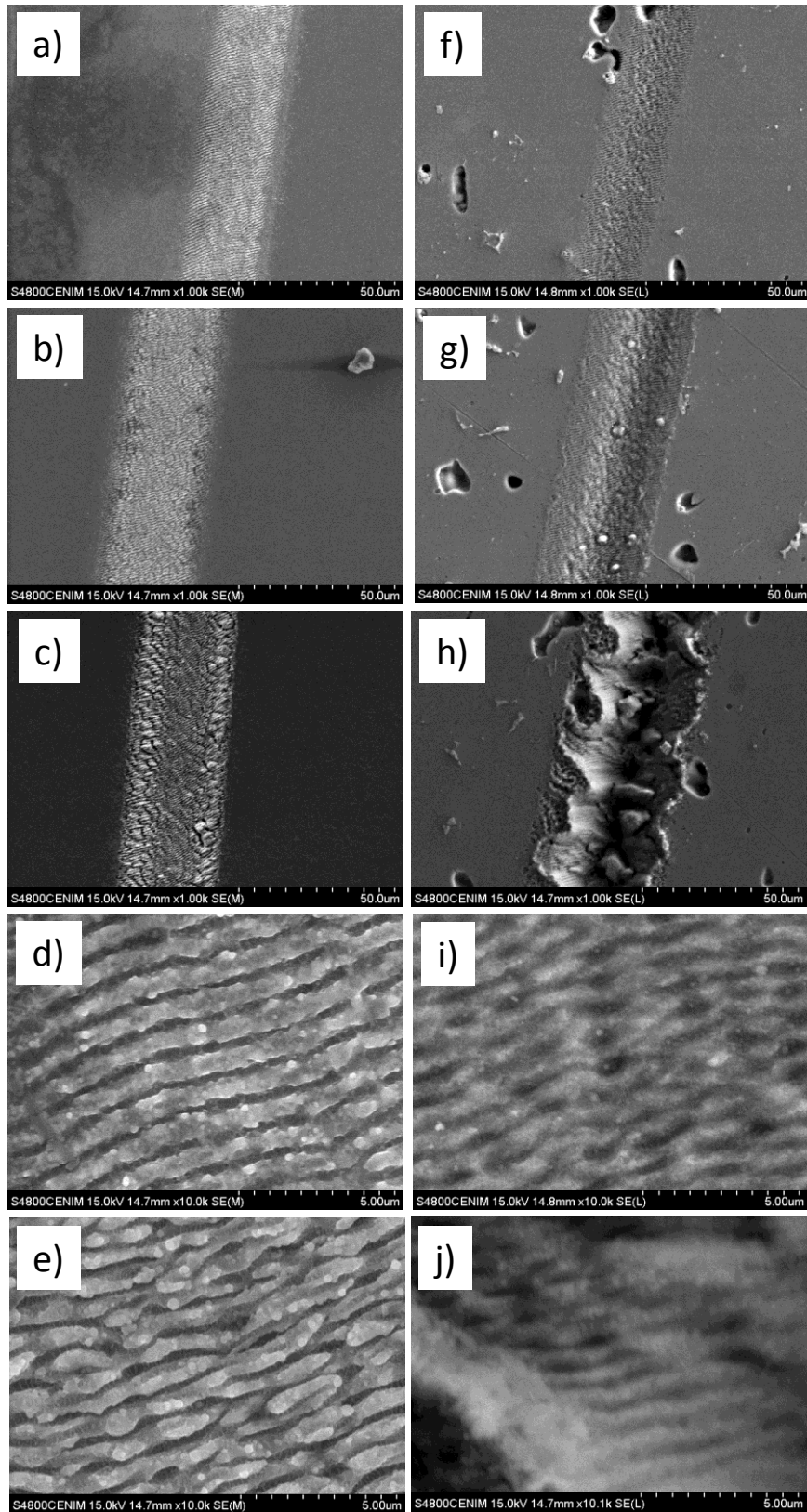


Figura 18. Imágenes de SEM con electrones secundarios de los barridos del láser en Ti6Al4V a) 3 μJ y 24 mm/s, b) 5 μJ y 4.8 mm/s, c) 10 μJ y 1.2 mm/s y los centros de los impactos a d) 3 μJ y 24 mm/s, e) 10 μJ y 1.2 mm/s, y f-j) en aluminio 2024-T3 a las mismas condiciones.

En la aleación Ti6Al4V texturizada a una velocidad de 1.2 mm/s y energía de 10 μJ , figura 17 c, aparece junto con las nanoestructuras periódicas tipo LIPSS, una nueva morfología con una rugosidad apreciable. Esta estructura se caracteriza por estar formada por protuberancias irregulares entre las que parece distinguirse, incluso, la presencia de huecos. Este aspecto se verá más claramente con posterioridad en los patrones de surcos cruzados, por lo que la discusión se hará de manera conjunta en el apartado siguiente.

Es también interesante destacar que la aleación aluminio 2024-T3 procesada a 10 μJ y 1.2 mm/s presenta en el interior de los surcos partículas de entre 5 y 10 μm que podrían corresponderse con los intermetálicos bien de Al_2Cu como de Al_2CuMg . Como se ve en las imágenes SEM de electrones retrodispersados de la figura 19 se distinguen claramente partículas con diferente contraste, lo que es indicativo de la presencia de intermetálicos y segundas fases si bien no se ha procedido a su identificación por no ser relevante para este trabajo.

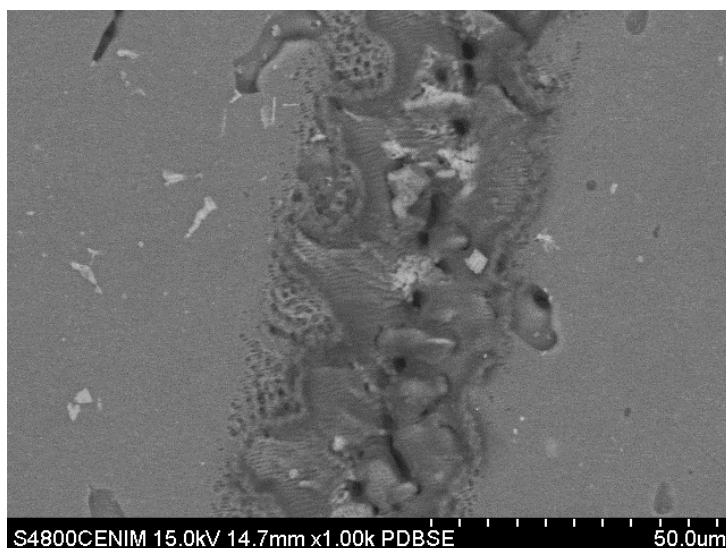


Figura 19. Imágenes de SEM con electrones retrodispersados de los barridos del láser en AA 2024 T3 procesada a 10 μJ y 1.2 mm/s.

La composición en porcentaje atómico obtenida mediante EDS en distintas zonas de las muestras se recoge en la tabla 4. En ambos metales se observa, como en los casos anteriores, que las zonas procesadas por láser presentan oxígeno, siendo mayor su contenido cuanto mayor es la energía por pulso y más lento es el barrido. El mecanismo de oxidación es el mismo que el comentado para los otros tratamientos.

Sin embargo, existen diferencias en el grado de oxidación en las zonas irradiadas de acuerdo con los parámetros para el procesado. Por ejemplo, la mayoría de las zonas tratadas en el titanio presentaban oxidación sólo en los bordes. Únicamente, los surcos producidos a velocidades lentas y con mayores energías mostraban óxidos en su centro. Al igual que sucede en el caso de los cráteres, en el centro del impacto de los pulsos se forma un plasma que apantalla la llegada de oxígeno atmosférico al centro de las zonas barridas por láser. Como hemos comentado previamente, György [94] indicó que en el centro del barrido láser se forma un óxido sub-estequiométrico del tipo TiO_{2-x} debido al apantallamiento del plasma producido. No obstante, a mayores energías y menor velocidad de barrido, se reduce este efecto de apantallamiento provocado por el plasma, permitiendo la formación de TiO_2 en el centro de los barridos.

Los barridos en aluminio muestran una concentración de oxígeno similar en todas las zonas irradiadas, centro y bordes lo que parece indicar que el efecto de apantallamiento del oxígeno atmosférico producido por el plasma en las superficies de aluminio es menor que en el titanio.

Tabla 4. Composición química en porcentaje atómico de los barridos del láser en ambos materiales.

Zona	Muestra	Ti6Al4V (%)				Aleación de aluminio 2024-T3 (%)			
		O	Ti	Al	V	O	Al	Cu	Mg
Sin texturizar		-	85.76	10.06	4.17	-	96.62	2.01	1.44
Centro	3 μJ y 24 mm/s	-	86.32	10.38	3.38	9.98	86.68	1.99	1.33
	5 μJ y 4.8 mm/s	-	87.01	9.34	3.65	10.76	85.86	2.05	1.21
	10 μJ y 1.2 mm/s	31.04	60.06	6.58	2.32	23.80	73.50	1.58	1.50
Bordes	3 μJ y 24 mm/s	6.29	80.87	9.74	3.11	10.02	86.55	2.20	1.22
	5 μJ y 4.8 mm/s	36.08	54.95	6.12	2.85	8.76	88.05	1.74	1.45
	10 μJ y 1.2 mm/s	62.41	31.65	4.91	1.02	23.49	74.11	1.03	1.37

En la figura 20 se muestran las imágenes topográficas de los barridos generados empleando una energía a 10 μ J y una velocidad de 1.2 mm/s en ambas aleaciones. En estas imágenes se observa una geometría de los surcos distinta según la aleación. Como los surcos se forman por el solapamiento sucesivo de los cráteres, es esperable que su morfología esté definida por la geometría de los cráteres. Por tanto, en titanio los surcos presentan una forma suave que recuerda al perfil de propio haz empleado, al igual que sucedía con los cráteres, mientras que en aluminio se forman surcos más profundos y con paredes más inclinadas, en forma de V.

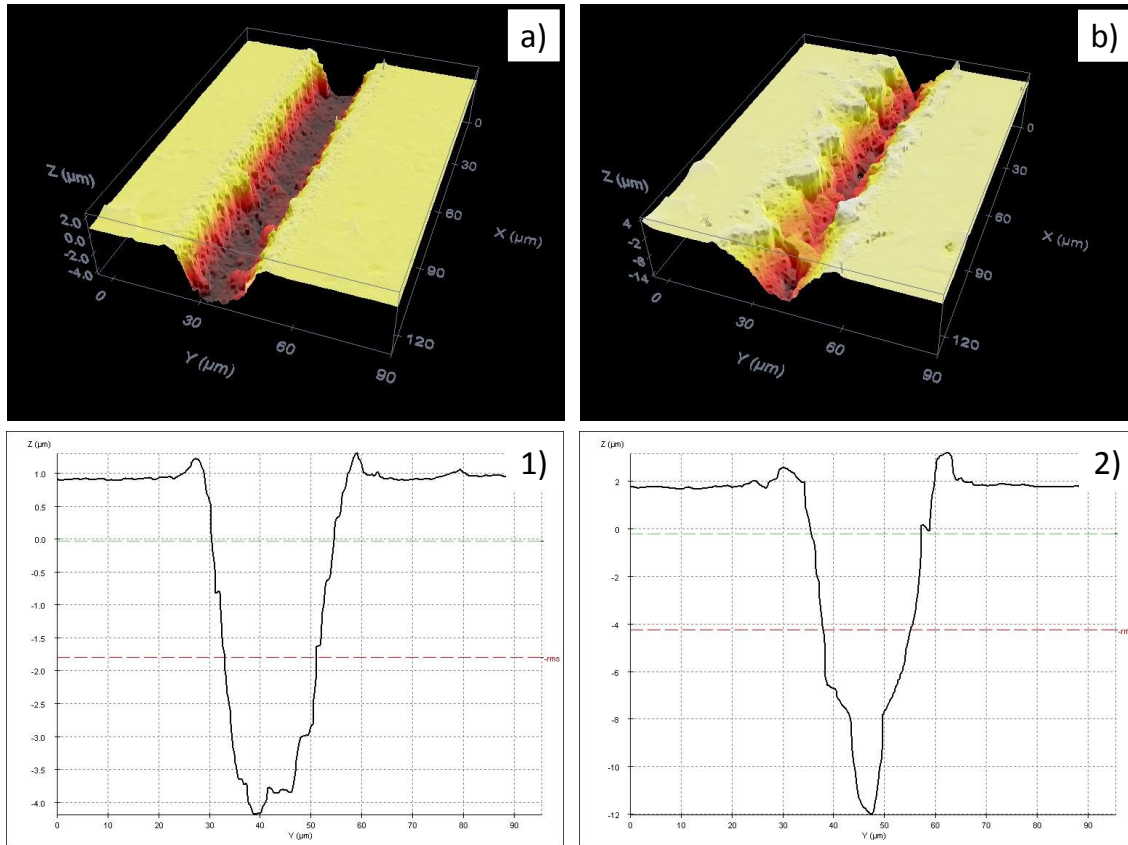


Figura 20. Imágenes de la topografía y el perfil de los surcos realizados a $10\mu\text{J}$ y 1.2 mm/s en ambas aleaciones. a-1) Ti6Al4V y en b-2) aluminio 2024-T3.

En la figura 21 se muestra como la anchura de los surcos aumenta con la energía para ambos materiales. Sin embargo, la influencia de la velocidad en la anchura de las zonas tratadas fue diferente según la aleación.

En titanio, figura 21a, los surcos presentan para una energía dada la misma anchura a todas las velocidades, mientras que en aluminio, sí se aprecia una diferencia entre los surcos realizados a las velocidades más altas (24 y 9.6 mm/s) y el resto de velocidades, lo que podría deberse a una mayor absorción de la radiación láser al disminuir la velocidad.

La absorción de la energía del láser de 1064nm por parte de una superficie pulida de aluminio es tan solo del 3% (43% para el titanio). Por esta razón, a menor energía y velocidades más altas, el efecto de remoción de material -fluencia umbral de ablación- es menor, lo que hace que la anchura sea relativamente pequeña.

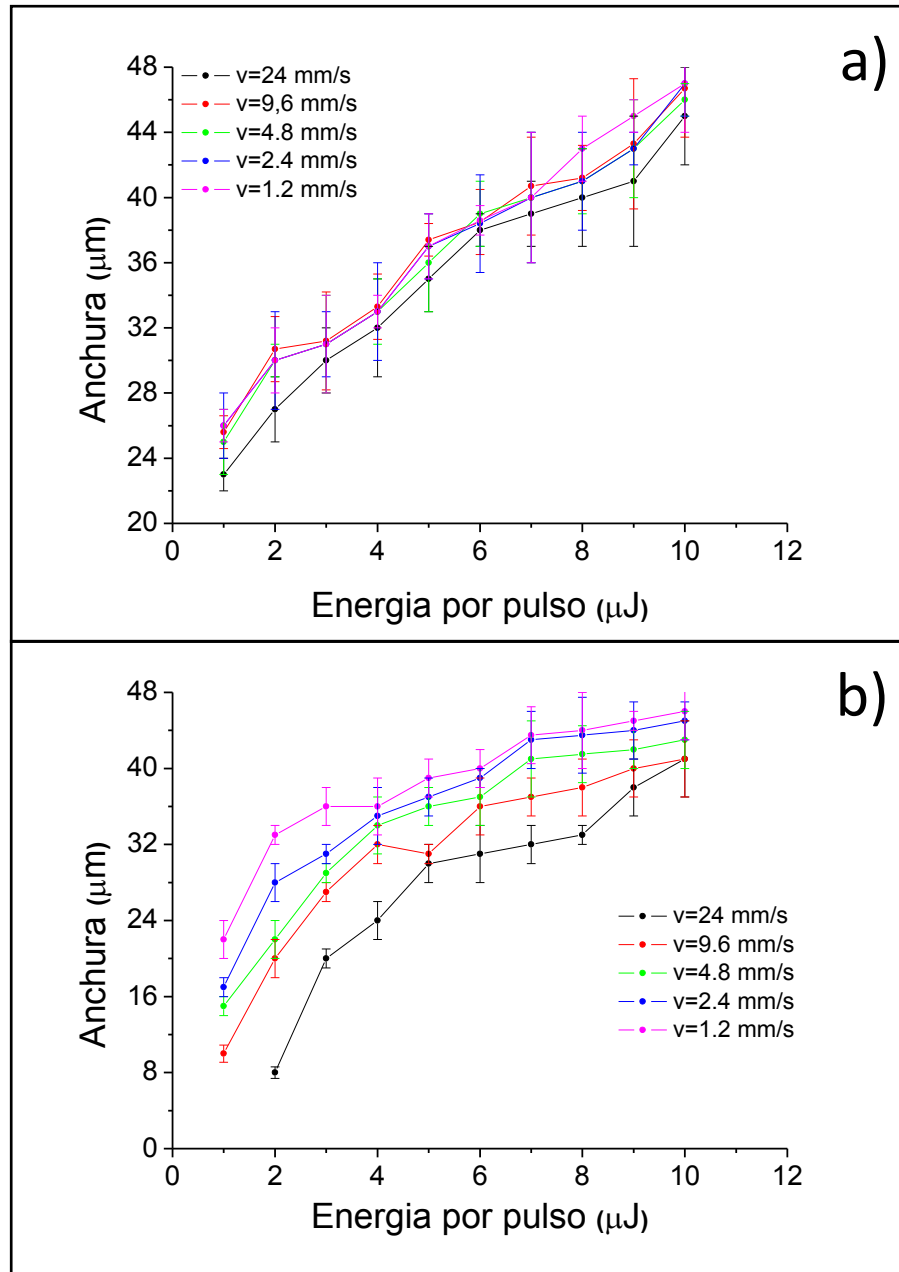


Figura 21. Evolución de la anchura de los barridos con los parámetros láser en las superficies a) Ti6Al4V y b) aluminio 2024-T3.

Algo similar ocurre con la evolución de la profundidad del surco con la energía y la velocidad, figura 22. Al igual que en todos los casos previamente analizados, el rango de ablación en profundidad aumenta con la energía del haz. Como era de esperar, los barridos láser de menor velocidad producen surcos más profundos en ambas aleaciones lo que está relacionado con que el φ_{th} de ablación se reduce al aumentar el número de pulsos. Sin embargo, y como puede apreciarse en la figura 22a, esta relación creciente entre energía por pulso y profundidad no es lineal en todos los casos para la

aleación de titanio. Efectivamente, cuando se procesaba a una velocidad de 2.4 mm/s el crecimiento era lineal hasta energías de 5 μJ . A 6 μJ , la profundidad caía incluso a los mismos valores que los alcanzados a velocidades de 4.8 mm/s, recuperándose el crecimiento en profundidad para energías superiores ($> 7\mu\text{J}$). Esta misma tendencia apareció también a la menor de las velocidad empleadas, 1.2 mm/s, con una caída apreciable en el intervalo entre 5 y 6 μJ .

No se ha podido encontrar una explicación para este fenómeno que podría estar relacionada con un cierto grado de inestabilidad del láser durante el procesado. No obstante, una posible explicación estaría relacionada con un posible apantallamiento del plasma entre pulsos consecutivos en ese intervalo de energías y para estas velocidades de barrido bajas. Cuando la energía por pulso aumenta a valores $> 6 \mu\text{J}$, la remoción de material vuelve a ser el mecanismo predominante. En este caso, la fluencia es suficiente como para seguir ablacionando el material aunque todavía pudiera existir apantallamiento del plasma entre pulsos [30].

Los valores de profundidad y anchura determinados para los distintos surcos generados permiten concluir que es posible obtener la relación anchura/profundidad de 10 buscada en la presente tesis para una energía del haz de 8 μJ y una velocidad de barrido de 1.2 mm/s en el caso de la aleación de titanio y para una energía de 7 μJ y una velocidad de barrido de 2.4 mm/s para la aleación de aluminio.

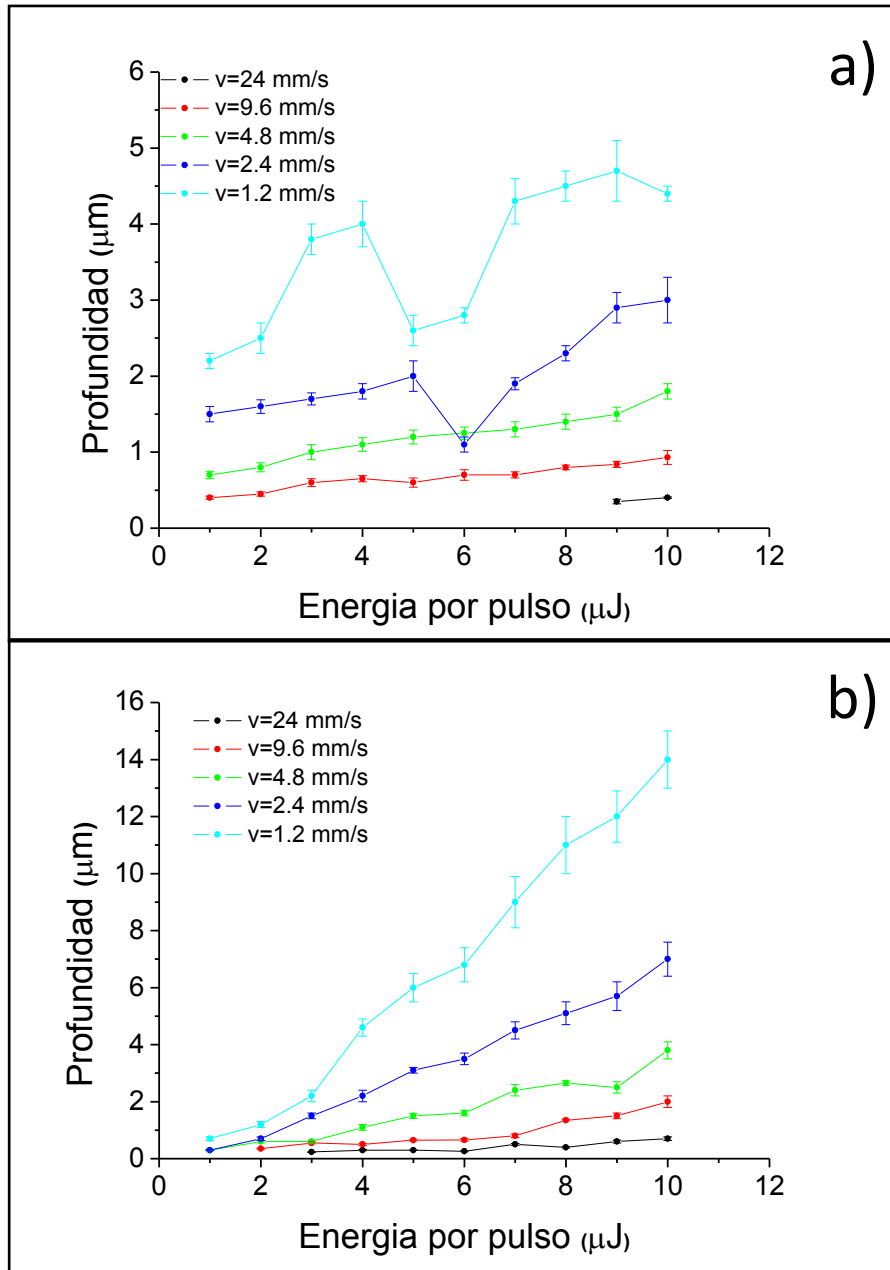


Figura 22. Evolución de la profundidad de los barridos con los parámetros láser en las superficies a) Ti6Al4V y b) aluminio 2024-T3.

Patrones de surcos cruzados.

Una vez analizada la influencia de los parámetros láser en la morfología, topografía y geometría de las superficies texturizadas por láser, se procedió a la realización de patrones de surcos cruzados. Como hemos comentado, las condiciones óptimas de velocidad y energía de los pulsos láser para producir surcos con una relación de anchura/profundidad de 10 corresponden a una velocidad de 1.2 mm/s y una energía

de 8 μJ para el titanio, mientras que para el aluminio, fueron de 2.4 mm/s para la velocidad de barrido y 7 μJ de energía.

En la figura 23 se presenta un esquema de la geometría básica de los patrones de surcos cruzados.

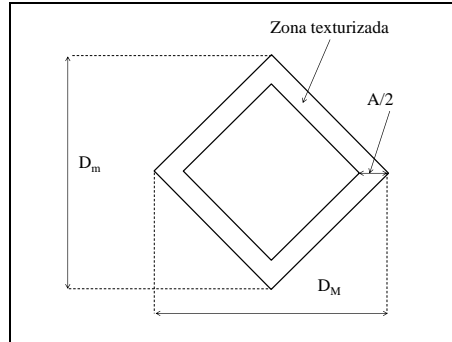


Figura 23. Esquema del patrón de surcos cruzados.

Los patrones de surcos cruzados se hicieron a distintas densidades surcos por unidad de área, 18 %, 40 % y 64%, y para cada uno de los dos ángulos de intersección elegidos (45° y 60°) mediante la variación de las diagonales, como se deduce de la ecuación (8):

$$r_{sc} = \left(1 - \frac{(D_M - A) \cdot (D_m - A)}{D_M \cdot D_m}\right) \times 100(8)$$

Donde, r_{sc} es la densidad de surcos cruzados por unidad de área, A es la anchura del surco, D_M es la diagonal mayor y D_m es la diagonal menor. En la tabla 5 se muestran los valores geométricos empleados para producir los distintos patrones de surcos cruzados.

Tabla5. Diagonales mayor y menor según el ángulo de la intersección y la densidad del de surcos cruzados por unidad de área.

r_{sc} (%)	60°		45°	
	D_M (μm)	D_m (μm)	D_M (μm)	D_m (μm)
18	600	370	800	340
40	310	180	370	170
64	150	80	170	75

En las figuras 24 y 25 se presentan las macrográficas obtenidas en ambas configuraciones para el titanio y el aluminio respectivamente.

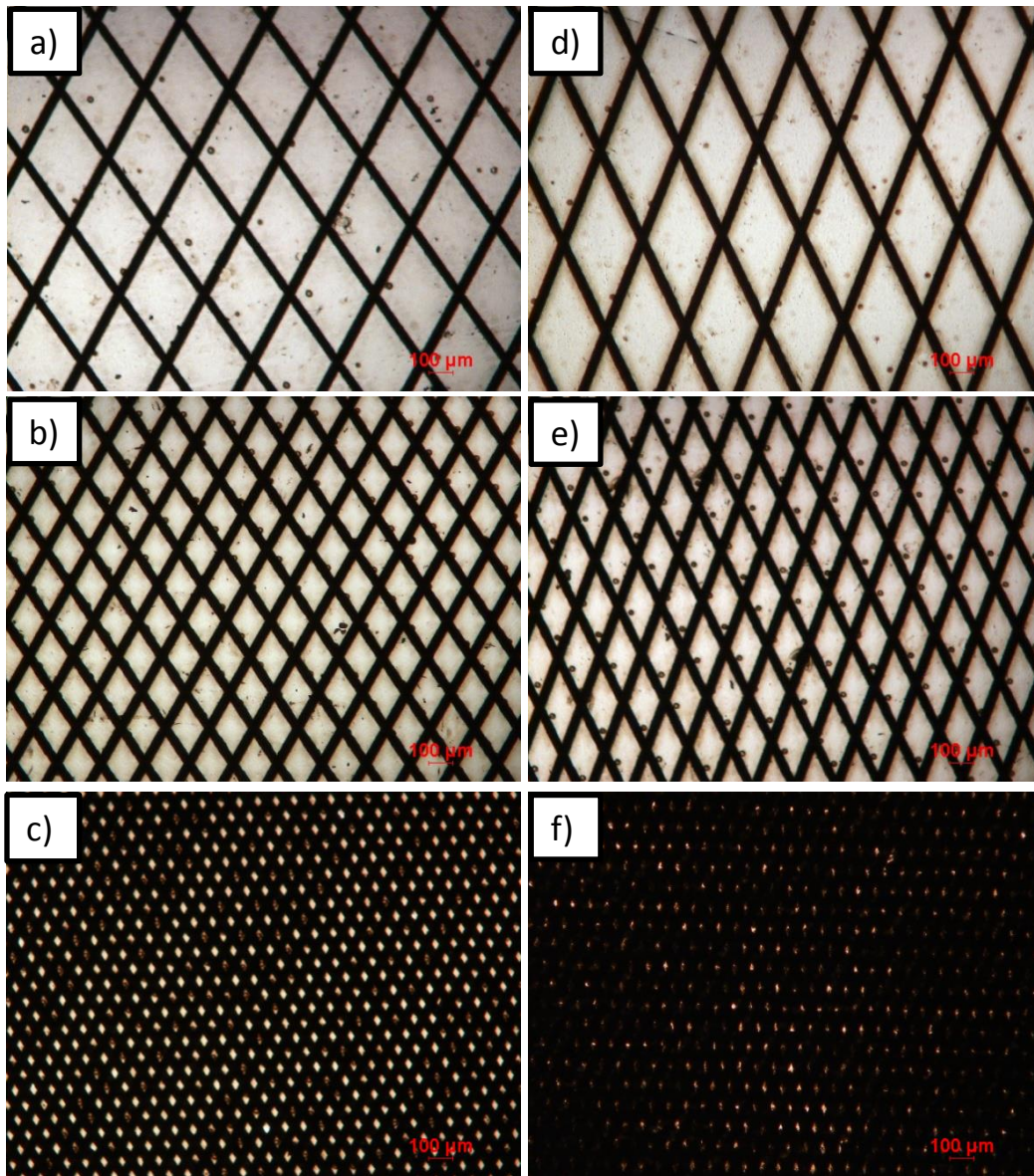


Figura 24. Imágenes ópticas de los patrones de surcos cruzados a 60° en Ti6Al4V con una densidad de a) 18%, b) 40%, c) 64% y los patrones con las mismas densidades a un ángulo de intersección de 45° d-f).

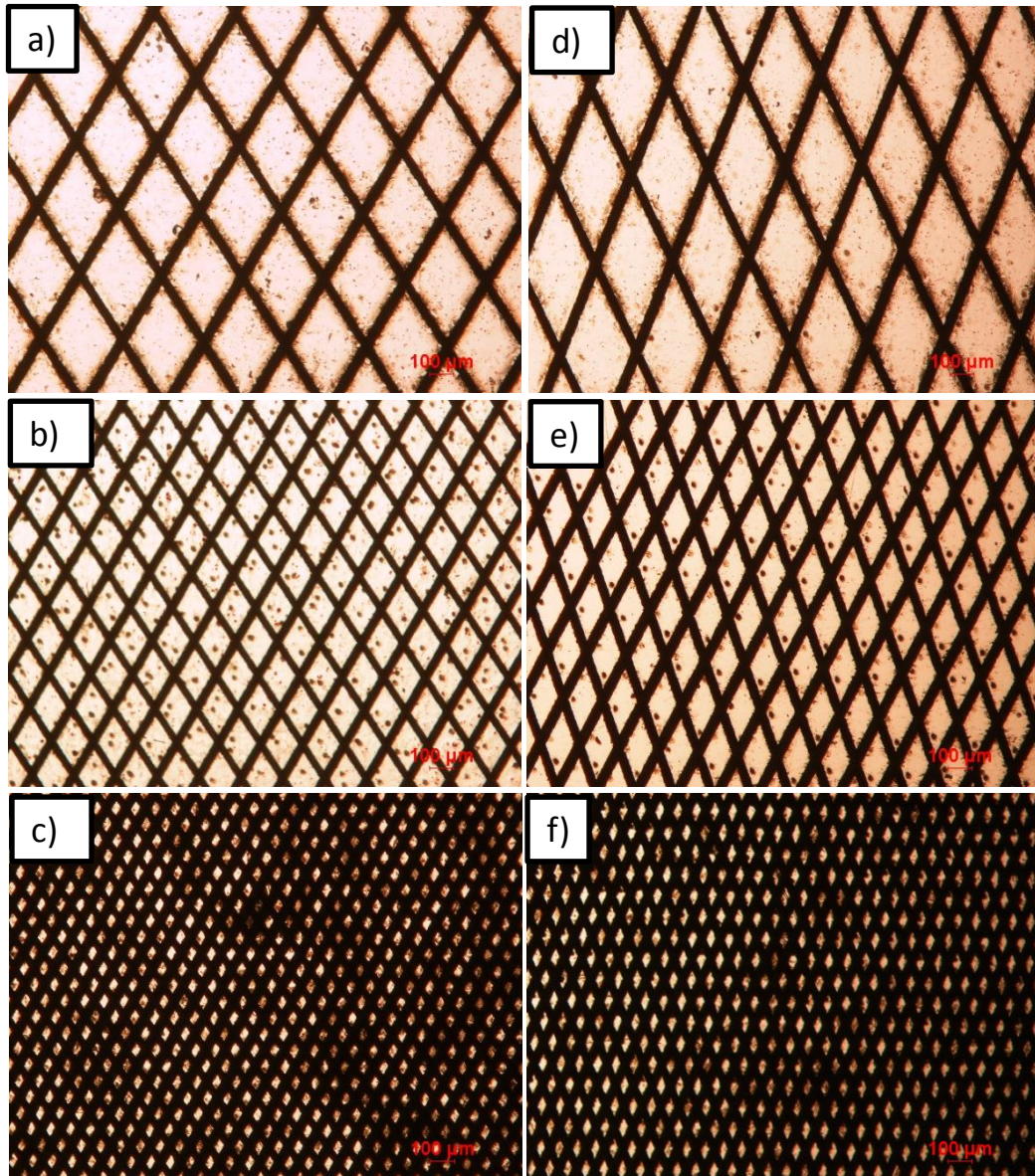


Figura 25. Imágenes ópticas de los patrones de surcos cruzados a 60° en la aleación de aluminio 2024-T3 con una densidad de a) 18%, b) 40%, c) 64% y los patrones con las mismas densidades a un ángulo de intersección de 45° d-f).

Las imágenes obtenidas mediante SEM con electrones secundarios, figura 26, revelaron que los surcos cruzados presentan, de nuevo, LIPSS en toda su superficie. No obstante, la morfología del surco es diferente según la aleación texturizada.

En la aleación de titanio y como hemos comentado para la generación de surcos simples, además de las nanoestructuras periódicas tipo “low spatial frequency LIPSS”, aparece una morfología más basta, caracterizada por la presencia de ranuras con huecos, figura 26 c, siendo más apreciables en las intersecciones de los surcos, figura 26 d. La

aparición de estas nuevas morfologías ha sido reportada en otros trabajos de la literatura, aunque principalmente para láseres de femtosegundos [99, 108]. De acuerdo con estos autores, este tipo de estructura se caracteriza por la presencia de ranuras periódicas perpendiculares a los LIPPS, similares a las que aparecen recogidas en la figura 26 d. La formación de estas estructuras periódicas podría atribuirse a la distribución espacial de la energía debida a la interacción del haz láser con la onda superficial generada (causante también de la aparición de los LIPSS). Otra explicación podría estar basada en los procesos hidrodinámicos que se generan durante la interacción entre el haz y la superficie fundida [109]. Oliveira y colaboradores [110] también encontraron que, con el aumento del número de pulsos, se producía un cambio morfológico con la aparición de microcolumnas para unas condiciones de procesamiento de 200 pulsos y fluencias de 1 J/cm^2 . En la presente Memoria esta textura microcolumnar se consigue al mismo número de pulsos pero a una mayor fluencia, 1.76 J/cm^2 aunque es importante remarcar las diferencias con los trabajos mencionados respecto al láser empleado.

En cuanto a los patrones en aluminio, no aparece la morfología descrita para la aleación de titanio, figura 26e-h. Únicamente se observan la presencia de LIPPS en todo el surco a diferencia de lo que sucedía en el centro del impacto de los cráteres. Estos LIPSS tienen un período menor al del titanio, siendo cercano a los 700 nm frente a los 900 nm del titanio, lo que parece corroborar que las nanoestructuras periódicas se corresponden con las llamadas LSFL.

Por otra parte, y como ya hemos comentado previamente, en los surcos realizados sobre la aleación de aluminio aparecen las partículas correspondientes a las segundas fases presentes en la matriz de la aleación.

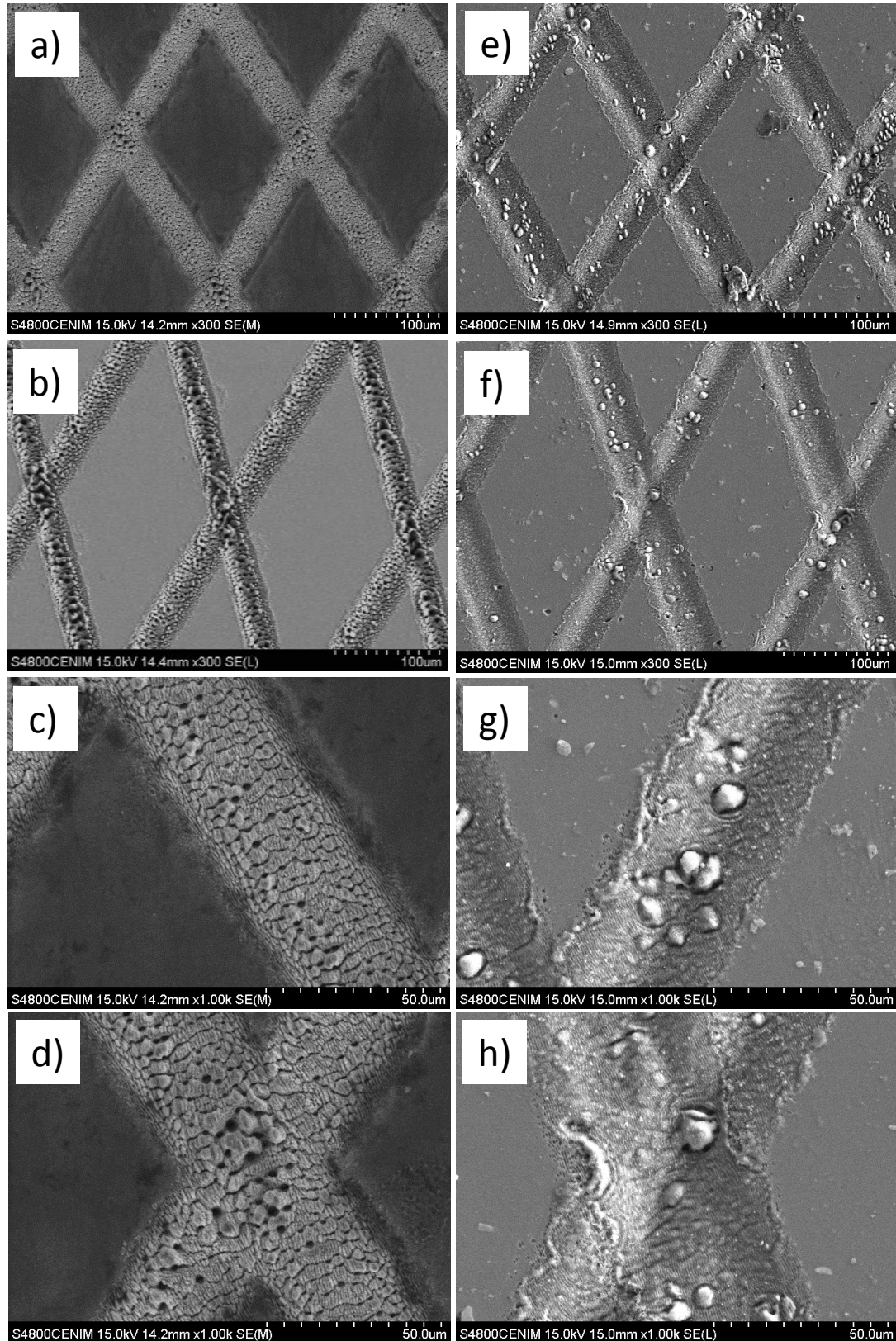


Figura 26. Imágenes de SEM con electrones secundarios de los patrones de surcos cruzados a a) 60°, b) 45°, c) uno de los lados del diamante a 60° y d) intersección en Ti6Al4V; e) 60°, f) 45°, g) en el lado del diamante y h) en la intersección en aluminio 2024-T3.

Por último, se ha procedido a analizar la composición química (% at) en distintas zonas (centro y borde del surco) para ambas aleaciones, Tabla 6. En todas las superficies texturizadas se detecta la presencia de oxígeno como ya se comentó en apartados anteriores.

Tabla 6. Composición química en porcentaje atómico de los patrones de surcos cruzados para ambas aleaciones.

Zonas		Ti6Al4V				Aluminio 2024-T3			
		O (%)	Ti (%)	Al (%)	V (%)	O (%)	Al (%)	Cu (%)	Mg (%)
Sin texturizar		-	85.76	10.06	4.17	-	96.62	2.01	1.37
Surco	Borde	48.55	47.37	3.42	20.89	20.89	82.10	1.55	1.67
	Centro	38.76	56.27	3.46	23.02	23.02	75.64	1.71	1.14

Respecto a la topografía y el perfil de los patrones, en las imágenes de las figuras 27 y 28 se constata que las dimensiones de los surcos son iguales para ambas aleaciones (téngase en cuenta que las condiciones de procesado son diferentes), siendo su anchura de $43\pm 2\mu\text{m}$ y su profundidad de $4.5\pm 0.4\mu\text{m}$, lo que cumple la exigencia de una relación anchura/profundidad de 10.

Asimismo, se distingue que las intersecciones de los surcos tenían una mayor profundidad y anchura que el resto del patrón. La doble pasada del barrido láser en estas zonas de intersección tiene efectos acumulativos que incrementan produce una mayor cantidad de material evaporado. La anchura en la intersección es similar para los patrones diseñados en ambos materiales, $55\pm 2\mu\text{m}$. Sin embargo, la profundidad es ligeramente menor en el titanio -figura 27-, $8.7\pm 0.7\mu\text{m}$, que en el aluminio -figura 28-, $10\pm 1\mu\text{m}$. Esto estaría de acuerdo con los cálculos realizados previamente donde se ponía de manifiesto que el factor de penetración del láser estaba influenciado por la difusividad térmica de los materiales.

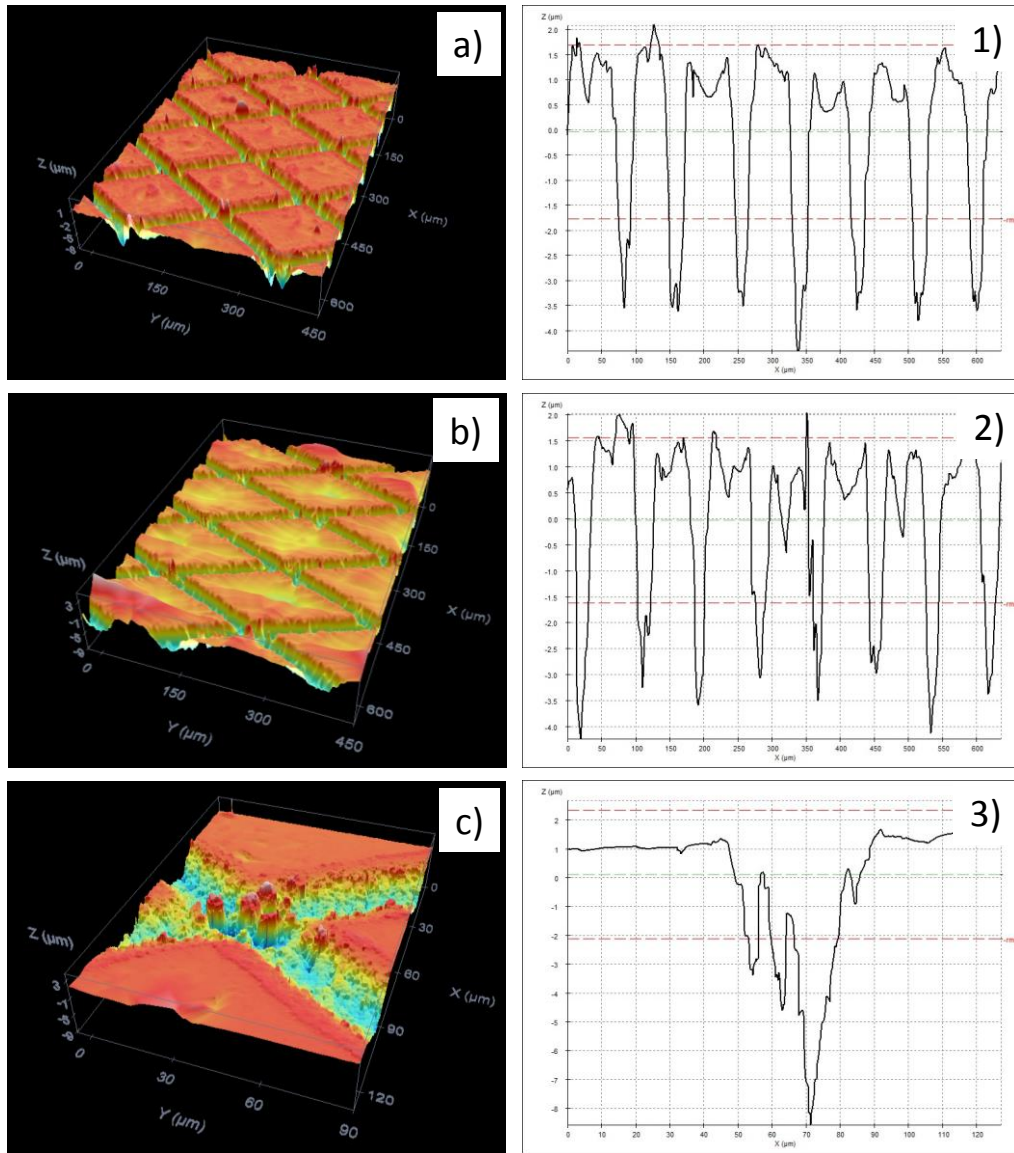


Figura 27. Topografías y perfiles tomados con confocal de los patrones de surcos cruzados a a-1) 60°, b-2) 45° y c-3) de la intersección en Ti6Al4V.

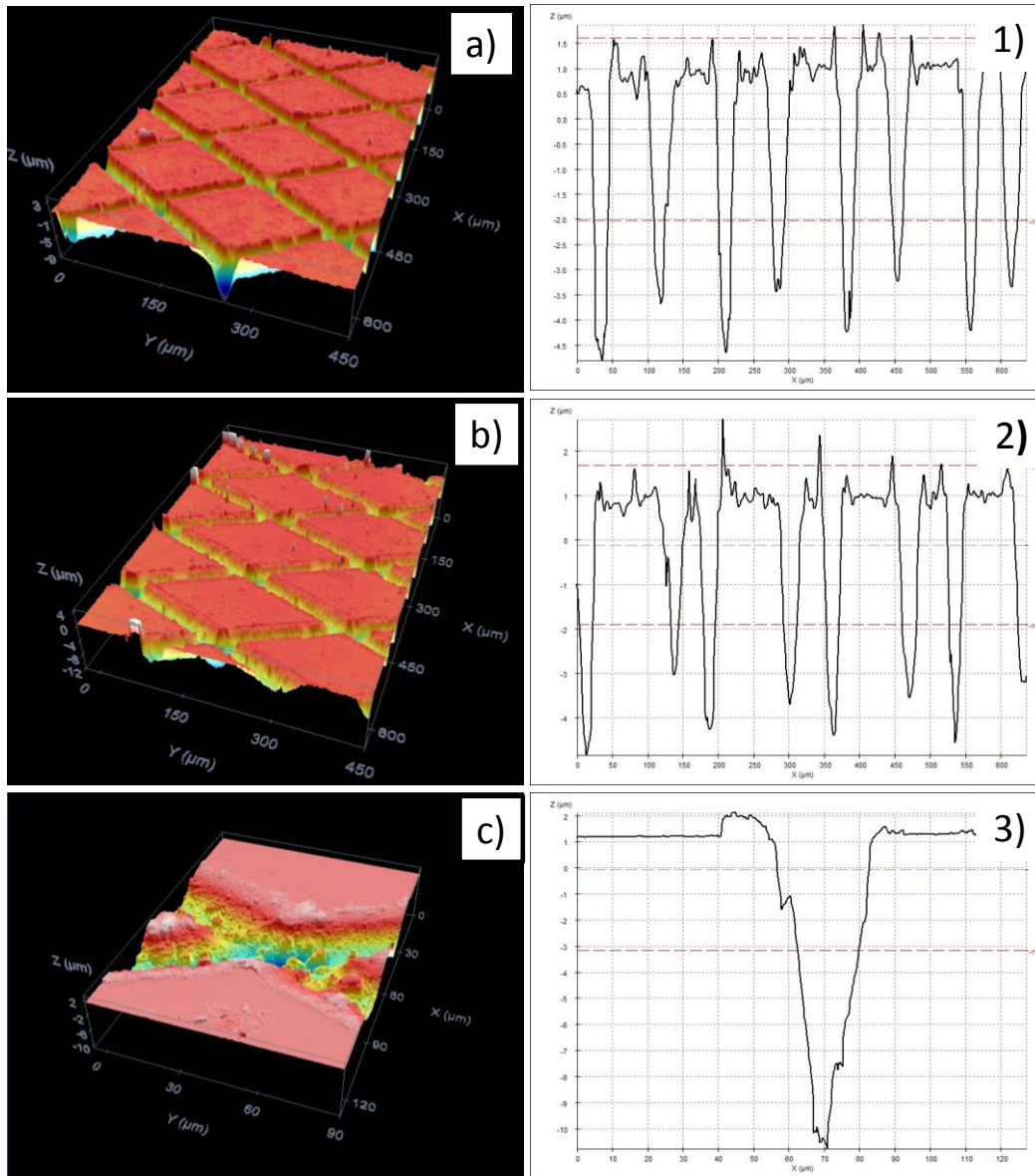


Figura 28. Topografías y perfiles tomados con confocal de los patrones de surcos cruzados a a-1) 60°, b-2) 45° y c-3) de la intersección en aluminio 2024-T3.

Respecto a la rugosidad, ésta lógicamente aumenta con el incremento de densidad de surcos cruzados, debido al mayor porcentaje de área con relieve. Además, los patrones de surcos con la misma densidad presentan una rugosidad similar en ambas aleaciones, ya que los surcos poseen un tamaño similar, figura 29.

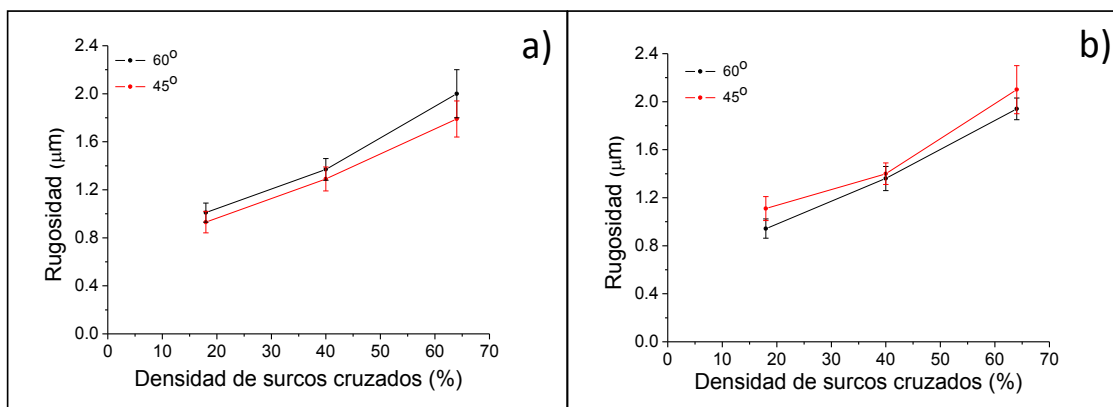


Figura 29. Rugosidad media de los patrones de surcos cruzados en función de la densidad de texturas y según el ángulo para a) Ti6Al4 y b) aluminio 2024-T3.

4.3. Superficies texturizadas mediante impactos y barridos láser: texturas en anillos.

La tercera textura utilizada para generar los patrones es resultado de la combinación de los impactos y barridos láser. En el centro de la textura se crea un cráter mediante un impacto láser de múltiples pulsos. El resto de la textura está formada por un diferente número de surcos circulares con distintos radios, y cuyo centro es el cráter. Esta nueva textura la denominamos como de “anillos concéntricos”.

Para la generación de los anillos, se han seleccionado los parámetros láser empleados para generar surcos y cráteres con una relación anchura o diámetro/profundidad de 10.

En el titanio, los cráteres se generaron con energía $8 \mu\text{J}$ y 200 pulsos, mientras que el anillo se realizó con la misma energía y una velocidad de barrido de 1.2 mm/s . Para generar los patrones en aluminio se empleó $7 \mu\text{J}$ de energía y 75 pulsos para el cráter y $7 \mu\text{J}$ y 2.4 mm/s para los anillos. Nótese que son las mismas condiciones que las empleadas para generar los surcos cruzados.

Los patrones de los anillos se han diseñado siguiendo una metodología similar a la realizada anteriormente para los otros patrones. En la figura 30 se muestra el esquema de los patrones y de las estructuras que conforman los anillos concéntricos. La distancia entre los centros de los anillos situados en una misma columna es igual en todos los patrones, $650 \pm 10 \mu\text{m}$.

Cada grupo de anillos está constituido por un número diferente según la densidad por unidad de área que se desee cubrir. Es decir, los patrones de anillos concéntricos con menor densidad estarían formados por un único anillo, mientras que los patrones de mayor densidad poseían texturas con cuatro anillos. Los anillos presentan diferentes diámetros según su posición en la textura para evitar posibles solapamientos entre los distintos grupos producidos.

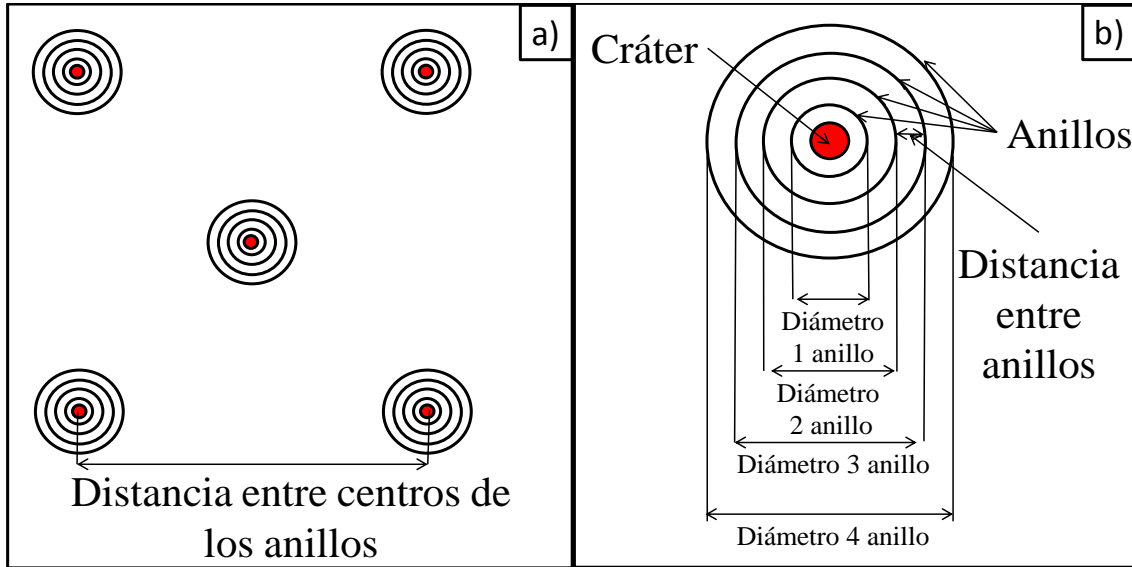


Figura 30. Esquema de los patrones de los anillos concéntricos. a) Patrón, b) anillos concéntricos.

Por otro lado, en el cálculo de la densidad por unidad de área se utilizó un cuadrado formado por los anillos concéntricos paralelos de filas alternas, figura 30 a. En el cuadrado se encuentran dos texturas completas, un anillo concéntrico completo en su interior y cuatro cuartos de los anillos concéntricos, situado cada uno de los cuartos en los vértices del cuadrado. Así pues, sabiendo el número de anillos que forman la textura se determinó la densidad de anillos concéntricos por unidad de área, r_{AC} , según ecuación (9):

$$r_{AC} = \frac{2 \cdot (\pi \cdot \frac{D^2}{4} + \pi \sum_1^N ((R'_i)^2 - (R_i)^2))}{l^2} \times 100 \quad (9)$$

Donde, R' es el radio exterior de un anillo, R el radio interior del anillo y D es el diámetro del cráter y l es la distancia entre centros de los anillos concéntricos en distintas filas. En la tabla 7 se muestran los valores de estos parámetros morfológicos que producen los patrones de anillos concéntricos con las diferentes densidades.

Tabla 7. Densidad de anillos concéntricos en función del número de anillos para cada aleación.

Posición del anillo	Ti6Al4V				Aluminio 2024-T3			
	R (μm)	R' (μm)	N	r_{AC} (%)	R (μm)	R' (μm)	N	r_{AC} (%)
primero	35	80	1	7	33	75	1	7
segundo	85	130	2	20	83	125	2	20
tercero	135	180	3	40	133	175	3	40
cuarto	185	230	4	70	183	225	4	70

La figura 31 muestra las micrografías ópticas de los patrones de anillos concéntricos generados en ambas aleaciones. Al igual que en los otros patrones, se observa una coloración de la zona texturizada debida a la oxidación térmica de las superficies.

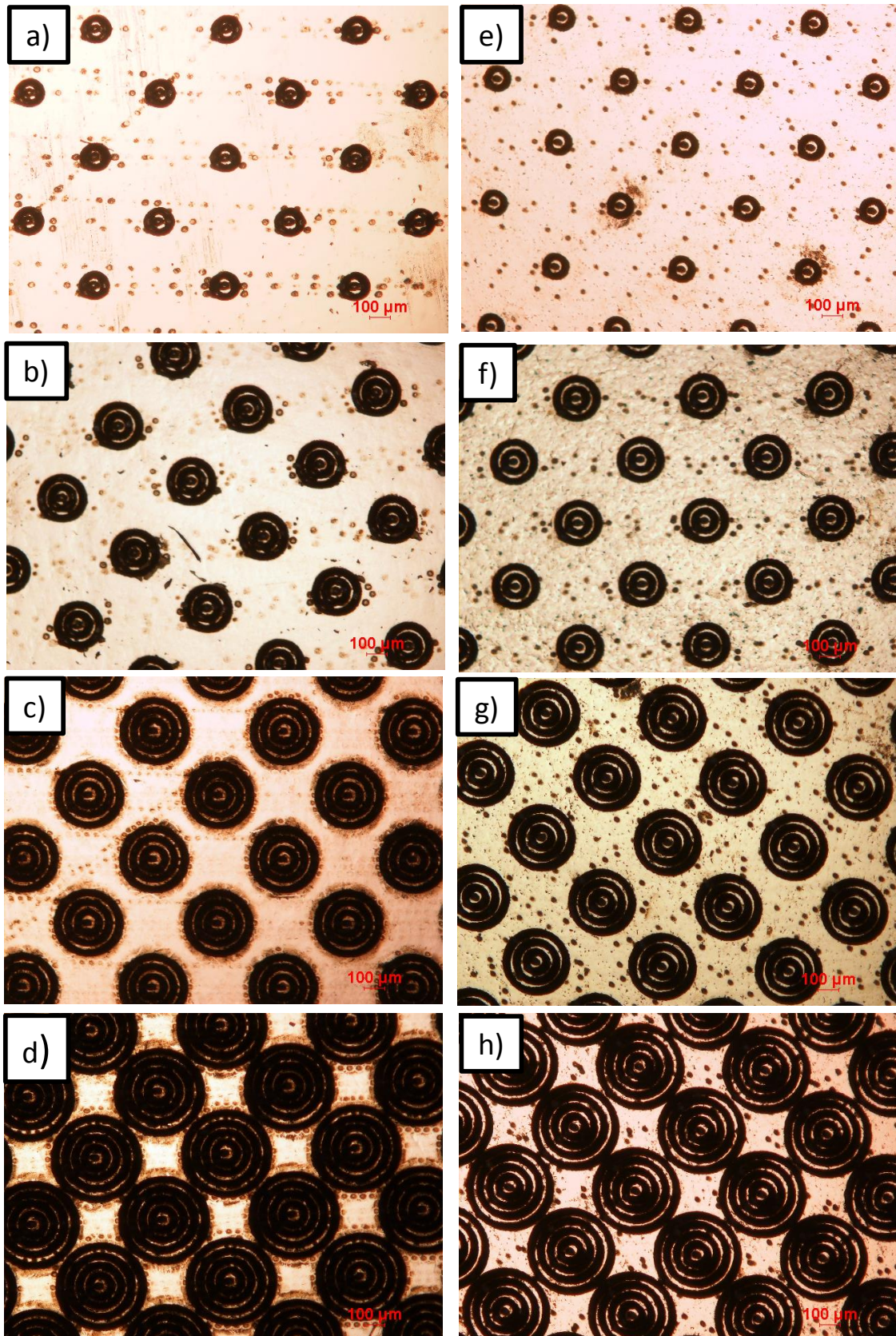


Figura 31. Imágenes ópticas de los patrones de anillos concéntricos con distinta densidades en ambas aleaciones. Ti6Al4V a) 7%, b) 20%, c) 40%, d) 70% y e-h) los mismos patrones en aluminio 2024-T3.

En la figura 32 se presentan las micrografías de SEM de los anillos concéntricos. De nuevo, y como era de esperar, se aprecia una morfología muy similar a la obtenida en los surcos cruzados y en los cráteres para la aleación de titanio. Se pueden distinguir los LIPSS del tipo LSF en toda la textura, figura 32a-c. Sin embargo, en los patrones de anillos concéntricos producidos en aluminio, figura 33d-f, sólo se observan los LIPSS en los bordes de los anillos y de los cráteres, mientras que en los centros tanto de los cráteres como de los surcos se distingue una nanoestructura aleatoria. La formación de esta nanoestructura aleatoria ya se describió previamente para la formación de cráteres. Sin embargo, y a diferencia de lo que se encontraba en los patrones de surcos cruzados, en el anillo no aparecen los LIPSS sino que se produce la nanoestructura aleatoria característica de los cráteres. Por otra parte, se aprecia una mayor concentración de material eyectado en el borde interior de cada uno de los anillos.

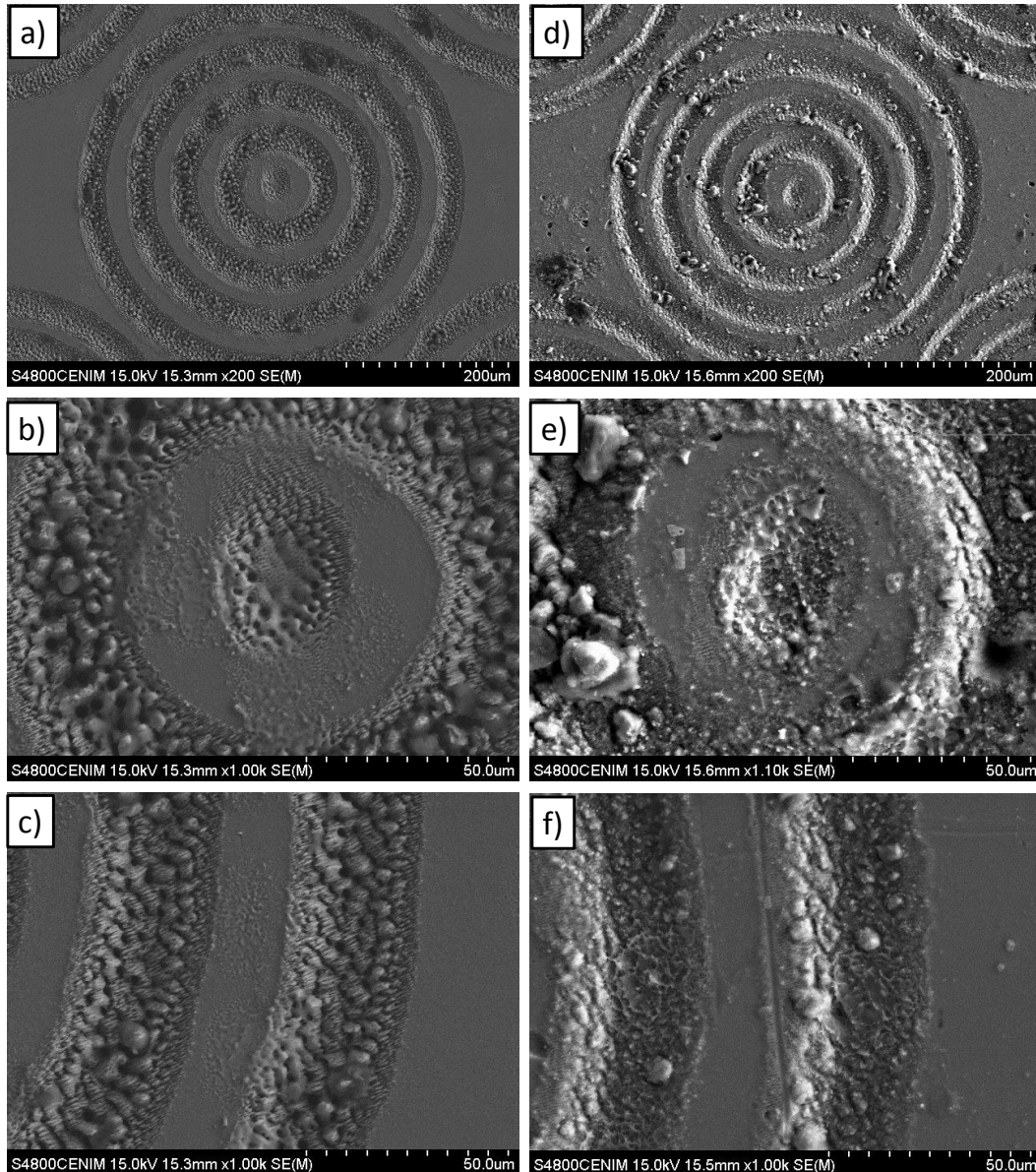


Figura 32. Imágenes de SEM con electrones secundarios de los a) patrones de anillos concéntricos, b) cráteres y c) anillos en Ti6Al4V y en d-f) aluminio 2024-T3.

Como en los patrones anteriormente descritos, los análisis EDS revelaron un cambio en la composición química de las superficies tras la texturización, como se ve en la tabla 8. Las superficies irradiadas por láser mostraban la presencia de oxígeno. Como cuando se describieron los cráteres en el titanio, los bordes de los cráteres están oxidados, mientras que en los anillos se obtiene una alta concentración de oxígeno tanto en el borde como en el centro. En aluminio, los anillos concéntricos presentan el mismo grado de oxidación en toda la superficie irradiada.

Tabla 8. Composición química en porcentaje atómico obtenidas con EDS de las zonas de los patrones de anillos concéntricos.

Zona		Ti6Al4V				Aluminio 2024-T3			
		O	Ti	Al	V	O	Al	Cu	Mg
Sin texturizar		-	85.76	10.06	4.17	-	96.62	2.01	1.37
Cráter	Borde	40.13	43.81	7.81	2.83	11.65	84.94	1.34	2.04
	Centro	-	87.35	9.33	3.32	17.90	79.63	1.24	1.22
Anillo	Borde	45.15	46.93	5.02	2.89	17.14	80.13	1.07	1.67
	Centro	30.39	60.39	7.27	1.95	18.42	78.99	1.30	1.29

La topografía y el perfil de los anillos concéntricos tomados mediante perfilometría confocal se muestran en la figura 33. Los anillos tenían una anchura de $43 \pm 2 \mu\text{m}$ y una profundidad de $4.5 \pm 0.4 \mu\text{m}$ en ambas aleaciones. Las dimensiones de los anillos son similares a las encontradas en los surcos obtenidos con las mismas condiciones experimentales y descritos en el apartado anterior. Es de resaltar que, como ya indicaron Wang y colaboradores [111], la dirección y el sentido del barrido no afectan a la anchura y profundidad. En el titanio, el diámetro y la profundidad del cráter es de $45 \pm 4 \mu\text{m}$ y $4.5 \pm 0.4 \mu\text{m}$, respectivamente, mientras que en el aluminio, el diámetro es de $37 \pm 2 \mu\text{m}$ y su profundidad de $4.0 \pm 0.4 \mu\text{m}$.

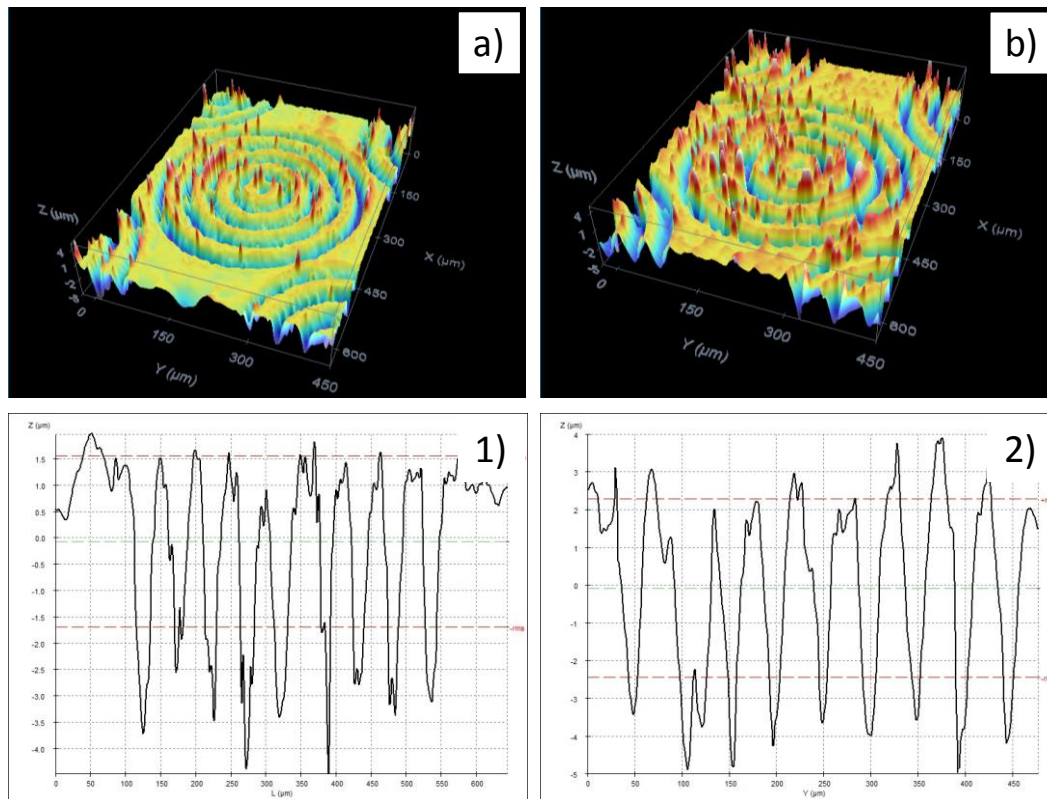


Figura 33. Topografías y perfiles de los patrones de anillos concéntricos en a-1) Ti6Al4V y en b-2) aluminio 2024-T3.

La rugosidad media aumenta con la densidad de anillos concéntricos como se observa en la figura 34. Además, los patrones de anillos con la misma densidad mostraban rugosidades similares en ambas aleaciones.

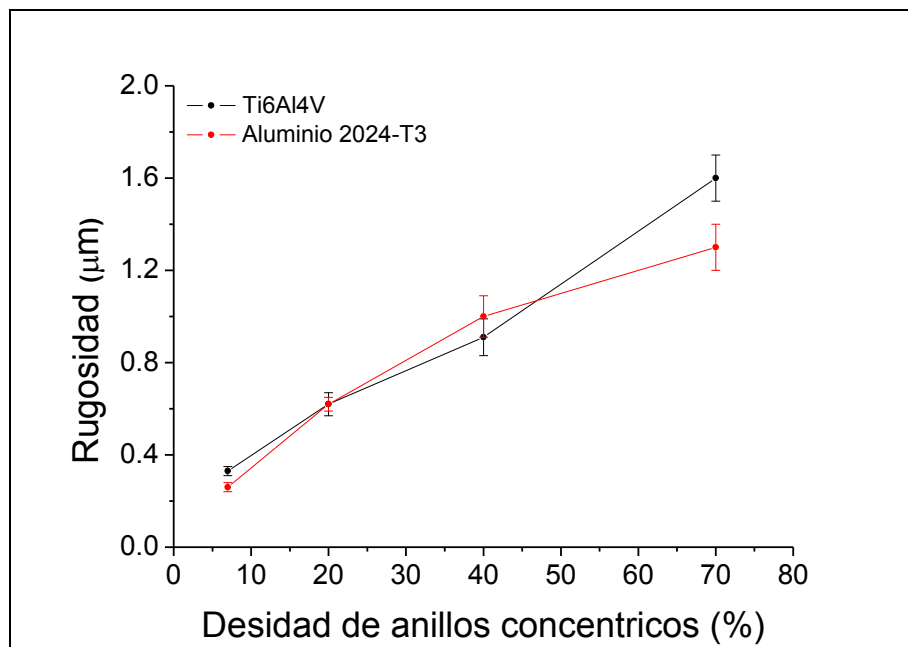


Figura 34. Rugosidad de las superficies texturizadas con patrones de anillos concéntricos en función de la densidad de textura por unidad de área.

4.4 Mojabilidad

Como ya hemos comentado, el tratamiento con láser, induce cambios topográficos que se manifiestan de dos maneras diferentes. Por un lado, se genera una estructura de rugosidad micrométrica por la formación de cráteres y/o de surcos (independientemente de su forma en rombos o anillos). Por otra, aparece una estructura periódica nanométrica, LIPSS, con un período directamente relacionado con la longitud de onda del láser. Pues bien, el conjunto de ambas estructuras estarían directamente relacionadas con el comportamiento frente a su mojabilidad para ambas aleaciones.

Patrones de cráteres.

En las superficies con patrones de cráteres, la modificación del ángulo de contacto fue leve tanto en el titanio como en el aluminio, pasando de los 40° de las muestras sin texturizar a unos valores de entre 45° y 55° para el titanio y, aumentando de los 65° de las muestras pulidas a valores cercanos a 75° para el aluminio. No se

observa una relación directa entre el porcentaje de área texturizada con cráteres y el valor del ángulo de contacto de ambas aleaciones, como si se puede apreciar en la figura 35.

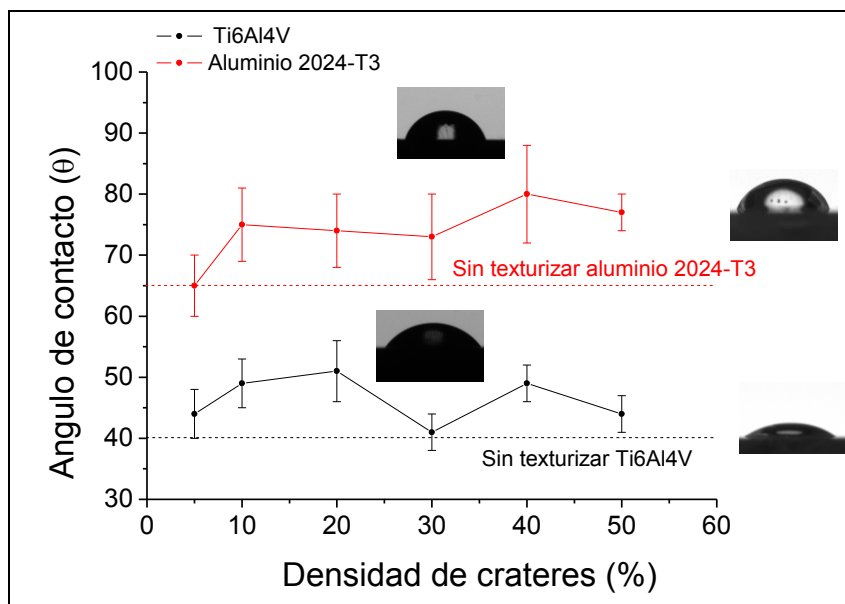


Figura 35. Mojabilidad de los patrones de cráteres en función de su densidad de texturas.

Patrones de patrones de surcos cruzados

La mayor diferencia en los resultados obtenidos es para el caso de los patrones de surcos cruzados, cuyas superficies presentaban unos valores del ángulo de contacto diferentes no sólo en función de la densidad de área texturizada sino y más importante, del ángulo que forman los surcos; esto es 45° y 60°. Particularmente interesante es el comportamiento de las superficies texturizadas con patrones de surcos cruzados al 64%, los cuales modificaban la mojabilidad de las superficies de partida. Sin embargo, el cambio de la mojabilidad con estos patrones, es distinto según el tipo de aleación texturizada, como bien se aprecia en la figura 36.

Las superficies de titanio con estos patrones de surcos cruzados, figura 36 a, presentaban un ángulo de contacto con valores inferiores a 5°. Es decir, la mojabilidad se modificaba de hidrofílica a superhidrofílica. Este cambio en el ángulo puede tener repercusiones muy positivas desde el punto de vista de la lubricación, ya que permitiría al lubricante una total incorporación a los patrones generados.

En contra posición al titanio texturizado, las superficies de aluminio con patrones de surcos, figura 36 b, mostraban un incremento del ángulo de contacto hasta valore comprendidos entre 95° y 120° . En otras palabras, la mojabilidad cambiaba de hidrofílica a hidrofóbica. Esta modificación en el ángulo puede afectar positivamente desde el punto de la resistencia a la corrosión porque reducirá el área de contacto de las gotas agua con las superficies metálicas.

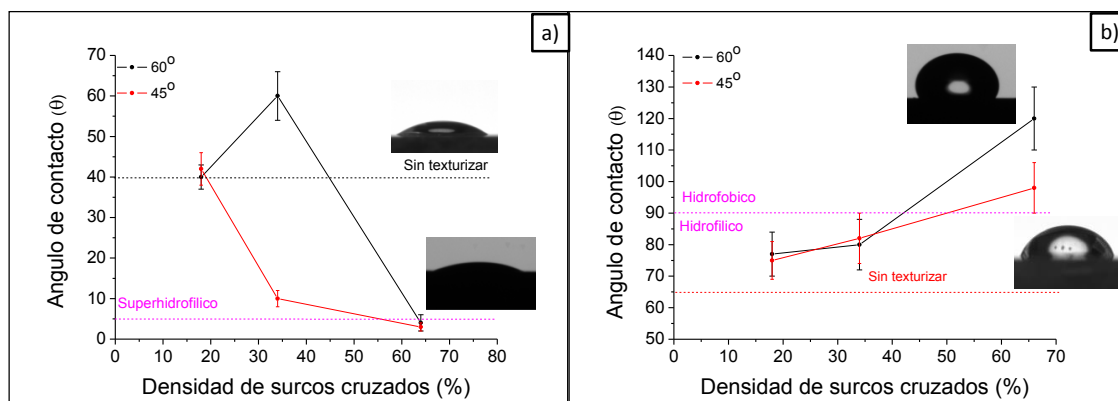


Figura 36. Ángulo de contacto de los patrones de surcos cruzados en función de la densidad de textura y según el ángulo de intersección para el a) Ti6Al4V y b) aluminio 2024-T3.

En la literatura hay distintos trabajos que tratan de correlacionar estructura superficial con mojabilidad. Bizi-Bodaki y colaboradores [112], investigaron el efecto del tratamiento con un láser de Ti-Zafiro ($\lambda = 800$ nm) y frecuencia de repetición 150 fs sobre la aleación Ti6Al4V. En su caso encontraron que los tratamientos producían ondulaciones micrométricas superficiales orientadas de forma paralela a la dirección de polarización del haz láser. De acuerdo con estos autores, las superficies de Ti6Al4V, que exhibían un comportamiento hidrofílico, pasaron a ser hidrofóbicas tras el tratamiento, adquiriendo un mayor carácter cuanto mayor era el número de pulsos. Por otra parte, Cunhan y colaboradores [113] realizaron, sobre la misma aleación, tratamientos con un láser de Yb: KYW ($\lambda = 1030$ nm) y una duración del pulso de 500 fs. En este caso, operando con densidades de energía sobre la superficie de la aleación de entre 0.2 y 0.6 J/cm² a 50 Hz, se obtuvieron hasta cuatro estructuras superficiales distintas (del tipo microconos, micropilares y LIPSS) con el resultado de un incremento del ángulo de contacto de las superficies de Ti6Al4V.

En nuestro caso, tanto por la morfología del patrón que se buscaba como por las condiciones de texturización seleccionadas para generarlo, no se llegan a crear las microestructuras de microconos y micropilares que explica el cambio de hidrofílico a

hidrofóbico. En este sentido, Kam y colaboradores [114] han demostrado la posibilidad de cambiar la mojabilidad de un acero inoxidable AISI 316 mediante tratamientos con láseres de femtosegundos tan sólo usando diferentes energías de pulso y frecuencias de repetición.

Esta situación sería también de aplicación a las aleaciones aquí estudiadas y pone de manifiesto la posibilidad de fabricar estructuras superficiales *ad-hoc* según la aplicación final a la que va a estar sometida la aleación. Por ejemplo, Dahotre y colaboradores [115] trabajando con un láser Q-switched de Nd:YAG en su primer (1064nm) y tercer armónico (355nm), que conseguían aumentar el ángulo de contacto de la aleación de Ti-6Al-4V en soluciones fisiológicas, con el fin de conseguir una mayor adsorción de proteínas en superficie. En este caso, la formación de surcos o micropilares, obtenidos en función de cómo se hacía la texturización, permitía modificar el ángulo de contacto de acuerdo a las necesidades del trabajo. Así, si se controla la relación entre los parámetros de rugosidad superficial y distancia entre los surcos, es posible obtener estructuras más abiertas o cerradas, lo que Paital y Dahotre [116] denominaron como surcos con texturas circulares o radiales. De acuerdo a cómo sea esa textura se consigue aumentar o disminuir la hidrofobicidad de la superficie, tal y como se muestra en la figura 37.

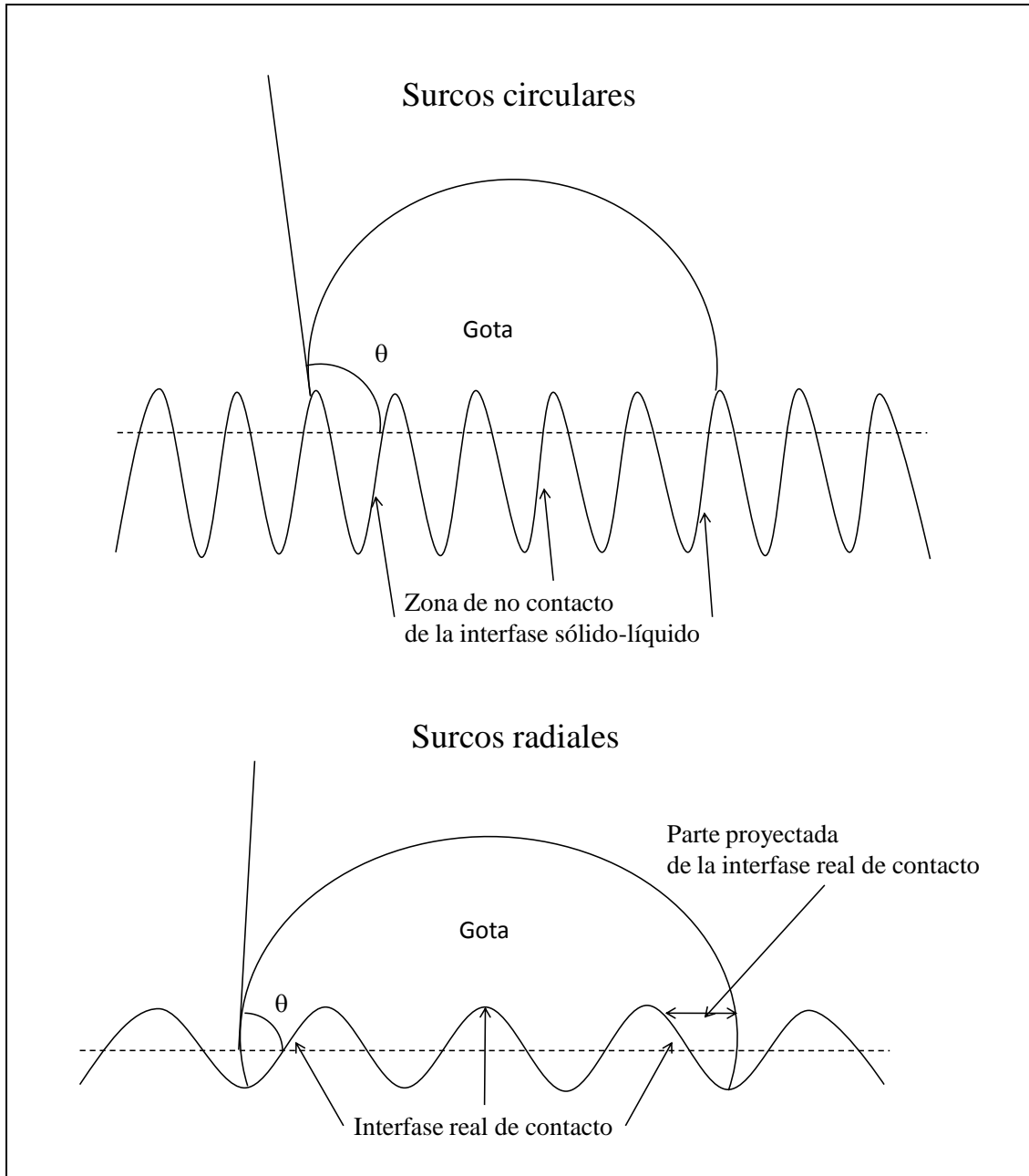


Figura 37. Esquema de la mojabilidad de una gota de líquido sobre superficies con surcos circulares y radiales de acuerdo con Paital y Dahotre [116].

Patrones de patrones de anillos

Para el caso de la aleación de titanio, los patrones de anillos mantenían el carácter hidrofílico de la superficie, con unos valores del ángulo de contacto comprendidos entre 60° y 70° , independientemente de la densidad de anillos concéntricos generada.

Para la aleación de aluminio, los valores del ángulo de contacto eran de entre 70° y 80° para superficies texturizadas con una densidad de anillos de hasta el 40%. A mayores densidades, el ángulo sube de forma considerable. Así, cuando la densidad de anillos concéntricos por unidad de área es del 70%, la mojabilidad pasó de ser hidrofílica a hidrofóbica, tal como puede apreciarse en la figura 38. Al igual que en las superficies texturizadas con surcos cruzados, los anillos son surcos circulares que incrementa la hidrofobidad del material.

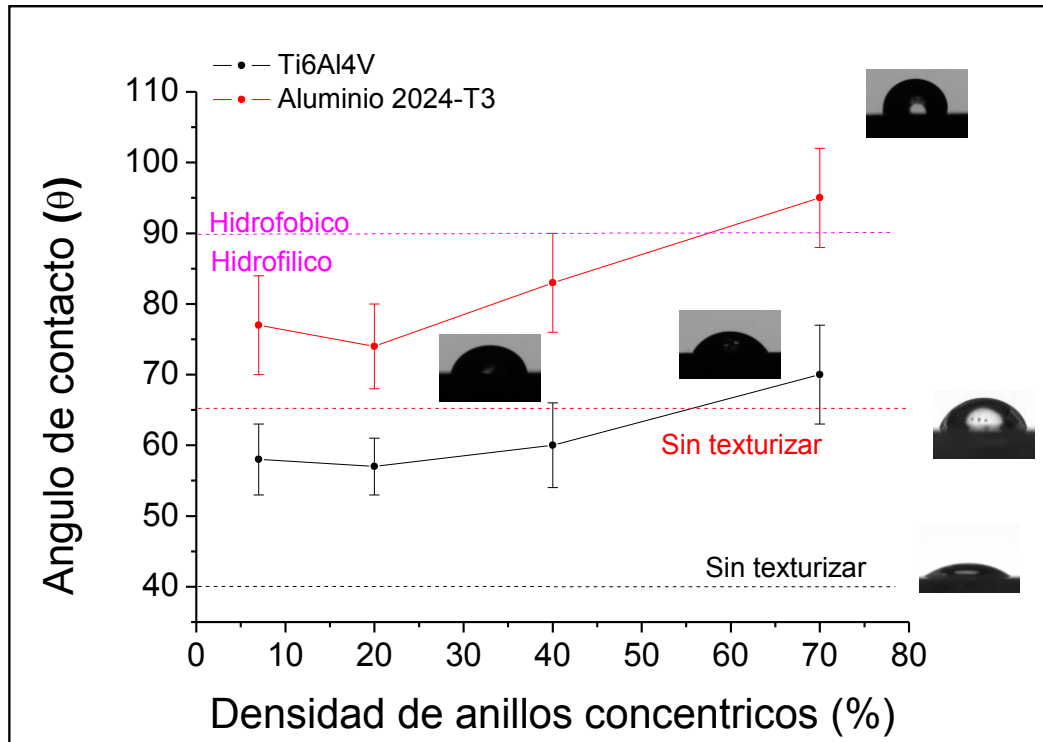


Figura 38. Mojabilidad de las superficies texturizadas con patrones de anillos concéntricos en función de la densidad de textura por unidad de área.

4.5. Conclusiones.

Tras analizar la influencia de los parámetros láser en la geometría y topografía de las diferentes texturas y diseñar los patrones en las dos aleaciones objeto de estudio, se puede concluir:

- Los parámetros laser que generan los cráteres con una relación diámetro/profundidad de 10 son distintos según el material. Las condiciones empleadas para el titanio son una energía por pulso de $8 \mu\text{J}$ y 200 pulsos, creándose cráteres de $45 \pm 4 \mu\text{m}$ de diámetro y $4.5 \pm 0.4 \mu\text{m}$ de profundidad. Mientras que para el

aluminio, las condiciones son de 6 μJ y 100 pulsos, generándose cráteres de $37\pm 2\ \mu\text{m}$ de diámetro y $4.0\pm 0.4\ \mu\text{m}$ de profundidad.

- El factor de penetración y el flujo umbral de daño o de ablación son mayores en la aleación de aluminio que en la aleación de titanio, mientras que el factor de incubación del Ti6Al4V es mayor que el correspondiente a la aleación de aluminio 2024-T3.
- Los patrones de cráteres con la geometría deseada se diseñan con diferentes densidades por unidad de área que van desde el 5% al 50% en ambas aleaciones.
- El área afectada por el impacto láser crece con el aumento del número de pulsos y la energía por pulso en ambas aleaciones. Asimismo, las texturas, generadas mediante los mismos impactos láser, eran más profundas en la aleación de aluminio, pero tenían mayores diámetros en la de titanio.
- Las condiciones de trabajo del láser para diseñar los surcos deseados son: una velocidad de barrido de 1.2 mm/s y una energía por pulso de 8 μJ para la aleación de titanio, y 2.4 mm/s y 7 μJ para la de aluminio. En ambos casos, los surcos presentan una anchura de $43\pm 2\ \mu\text{m}$ y una profundidad de $4.5\pm 0.4\ \mu\text{m}$.
- Los patrones de surcos cruzados se fabricaron con dos ángulos de intersección (60° y 45°) y a densidades por unidad de área distintas que van desde el 18% al 64%.
- Barridos láseres de velocidades lentas producen surcos más profundos que velocidades de barridos láser rápidas para ambas aleaciones. Además, el aumento de la energía del barrido láser produce surcos más profundos en la mayoría de los casos.
- Se han diseñado patrones de anillos concéntricos con densidades por unidad de área comprendidas entre el 7% y el 70%.
- En las zonas irradiadas se observan LIPPS en la aleación de titanio y LIPPS y nanoestructuras aleatorias en la de aleación de aluminio.
- Los patrones de surcos cruzados con densidades de texturas del 64% modifican la mojabilidad de los materiales. En el caso de la aleación de titanio cambia de hidrofílica a superhidrofílica, mientras que la aleación de aluminio pasa de hidrofílica a hidrofóbica.

Capítulo 5

Caracterización electroquímica

Los análisis se realizaron en diferentes medios según la aleación. Las probetas de Ti6Al4V fueron ensayadas en un medio de 0.6 M de NaCl, mientras que para la aleación de aluminio 2024-T3 fue de 0.06 M de NaCl. La resistencia a la corrosión de las muestras se caracterizó mediante el registro del potencial a circuito abierto con el tiempo, curvas de polarización potenciodinámicas y espectroscopía de impedancia electroquímica. Se han analizado las superficies pulidas y texturizadas con patrones de cráteres con una densidad de área del 5% y 50%, además, de las muestras texturizadas con patrones de surcos cruzados al 64% y patrones de anillos concéntricos al 70%. Las condiciones de ensayo empleadas se detallan en el capítulo 3.

5.1. Aleación Ti6Al4V.

En general, las aleaciones de titanio presentan una excelente resistencia a la corrosión en diferentes medios debido a la presencia de una capa pasiva de TiO_2 que se forma espontáneamente en el aire. Sin embargo, el tratamiento láser puede modificar dicha resistencia [41, 45, 47, 53]. Por ello, en este capítulo se determinará si existen diferencias en el comportamiento electroquímico de las superficies pulidas y las texturizadas mediante láser.

Evolución del potencial a circuito abierto con el tiempo.

En la figura 1 se muestra la evolución del potencial a circuito abierto con el tiempo de la aleación de Ti6Al4V sin texturizar y texturizada en un medio salino de 0.6 M de NaCl. En dicha gráfica se aprecia que las superficies pulidas exhiben un potencial menor -0.16 V y una disminución hasta -0.2 V vs. Ag/AgCl, en tan sólo 500 s. Esto se debe al proceso de reordenación de la carga en la interfase electrolito-metal. A continuación, el potencial aumenta con el tiempo de inmersión debido a la reparación de la capa nativa del TiO_2 y tras 2000 s, el potencial se mantiene prácticamente constante en aproximadamente -0.17 V vs. Ag/AgCl hasta final del ensayo.

Las muestras texturizadas con patrones de cráteres al 5% de densidad, mostraban una evolución del potencial con el tiempo similar a las superficies pulidas, aunque a valores de potencial más nobles. El potencial inicial es de -0.08 V vs. Ag/AgCl y desciende hasta -0.11 V vs. Ag/AgCl en 200 s. A continuación, el potencial se mantiene

estable hasta los 1000 s, momento tras el cual asciende ligeramente hasta ~ -0.027 V vs. Ag/AgCl, valor en el que se mantiene constante hasta el final del ensayo.

Por otro lado, los patrones de cráteres con una densidad del 50% exhiben un potencial a circuito abierto que aparece en valores de potencial aún más nobles, del orden de .03 V a 0.05 V vs. Ag/AgCl. En cuanto a las otras dos superficies texturizadas, patrones de surcos cruzados al 64% y patrones de anillos concéntricos al 70%, presentan un ennoblecimiento del potencial con el tiempo de inmersión. Al inicio, su potencial está comprendido entre -0.01 V y 0.06 V vs. Ag/AgCl, respectivamente. Después, el potencial aumenta con el tiempo hasta los 0.11 V vs. Ag/AgCl durante los 2000 s primeros segundos de inmersión, y permanece estable hasta el final del ensayo.

Las diferencias que se observan en el comportamiento de los potenciales a circuito abierto con el tiempo según los patrones realizados por TSL están relacionadas con el porcentaje de superficie texturizada, ya que en realidad el potencial a circuito abierto que se está midiendo corresponde al potencial mixto de las zonas texturizadas y las no texturizadas. Por tanto, este potencial corresponde al óxido térmico crecido en las zonas texturizadas y al óxido nativo que recubre el resto de la superficie sin tratar. La mayor o menor influencia de uno u otro óxido en el potencial está determinada por el porcentaje de área que cubren en la superficie. En este sentido, Singh y col. [45] y Zaveri y col. [41] indican que los óxidos térmicos crecidos sobre esta aleación durante un proceso de fusión por láser presentan mayores valores de potencial a circuito abierto. Así pues, los patrones con mayores densidades de texturas tienen un potencial a circuito abierto más cercano al correspondiente al óxido de origen térmico, mientras que los patrones de menor densidad poseen potenciales más parecidos al óxido nativo.

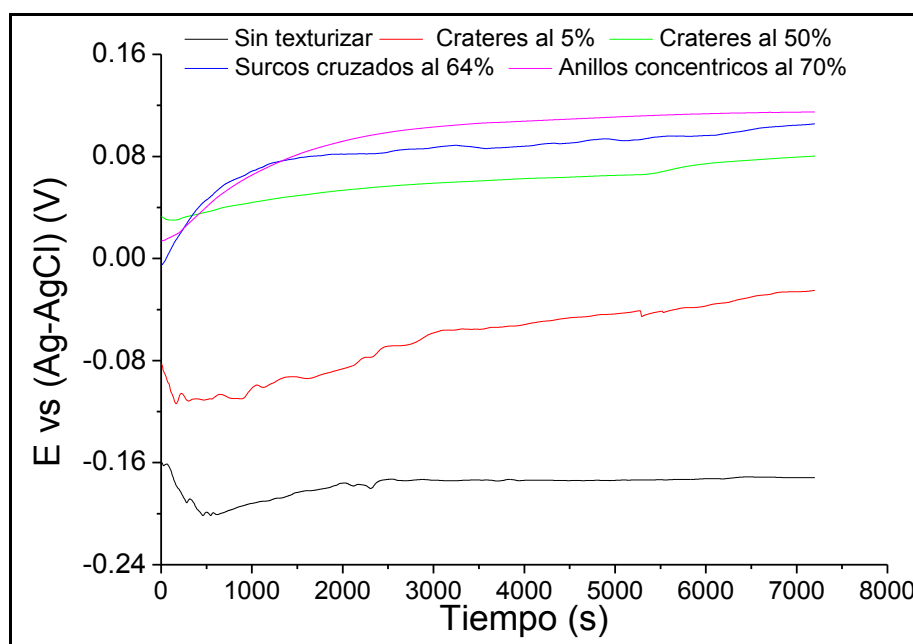


Figura 1. Evolución del potencial a circuito abierto con el tiempo en 0.6 M NaCl a 296 K de las muestras de Ti6Al4V texturizadas y sin texturizar.

Curvas de polarización.

Las curvas de polarización de las distintas muestras evaluadas se presentan en la figura 2. Todas las curvas describen el comportamiento típico de un material pasivo, con un primer tramo en la rama anódica relacionado con el engrosamiento de la capa pasiva seguido de un tramo prácticamente vertical en el que se puede determinar el valor de la densidad de corriente de pasividad para cada una de las muestras.

En la tabla 1 se recogen los valores obtenidos, a partir de las curvas de polarización, del potencial de corrosión, E_{corr} , la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , densidad de corriente pasivación, i_{pas} , potencial de picadura ruptura, E_p , y el potencial de repasivación, E_{rp} .

Todas las muestras texturizadas presentan un $E_{corr} \sim -0.100$ V vs. Ag/AgCl, que es más noble que el descrito por la superficie pulida, -0.200 V vs. Ag/AgCl. Cabe destacar que el potencial de corrosión obtenido mediante las curvas de polarización es considerablemente diferente al que muestran las medidas del potencial a circuito abierto. Por otro lado, la i_{corr} es análoga en la mayoría de las muestras, aproximadamente $3 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a excepción de las muestras con un 70% de densidad de área tratada, que exhiben una i_{corr} un orden de magnitud mayor. Los óxidos térmicos

titanio son termodinámicamente más estables que los óxidos nativos, pero ello no implica que su cinética de corrosiva sea más lenta.

Los patrones de cráteres al 5% presentan un comportamiento similar al material sin texturizar, describiendo un potencial de picadura a potenciales superiores a los 2.4 V vs. Ag/AgCl, potencial en el que se rompe la capa pasiva. Este comportamiento ha sido también descrito para superficies de Ti6Al4V fundidas con láser y evaluadas en soluciones fisiológicas [45]. Por otro lado, el potencial de repasivación, E_{rp} , es aproximadamente 2.2 V vs. Ag/AgCl, para ambas superficies.

Las curvas de las otras superficies texturizadas no se observa la aparición de un potencial de picadura.

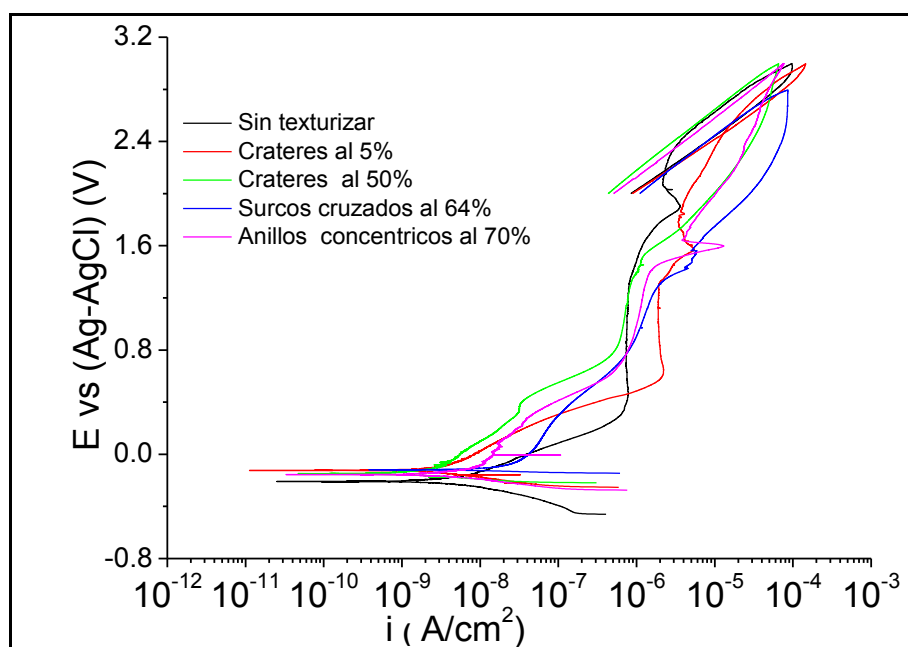


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras de Ti6Al4V texturizada y sin texturizar en 0.6 M NaCl a 296 K.

Por otro lado, en todas las muestras se observa un aumento de la corriente en la rama anódica en valores de potencial en torno a 1.2-1.3 V vs. Ag/AgCl, de forma similar a lo que sucede en el fenómeno de la transpasivación. Dicho aumento ha sido objeto de debate en la bibliografía [117] atribuyéndose a distintos fenómenos como son la evolución de oxígeno, la ruptura y formación de la película pasiva o la formación de diferentes óxidos en la matriz de TiO_2 . En este último fenómeno, no se considera que tenga lugar una ruptura de la capa pasiva sino un cambio en la estructura electrónica del

óxido de titanio, es decir, un proceso de oxidación en el interior de la película del óxido y por tanto un cambio en sus propiedades conductoras [118, 119].

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas de las muestras de Ti6Al4V sin texturizar y texturizada con distintos patrones.

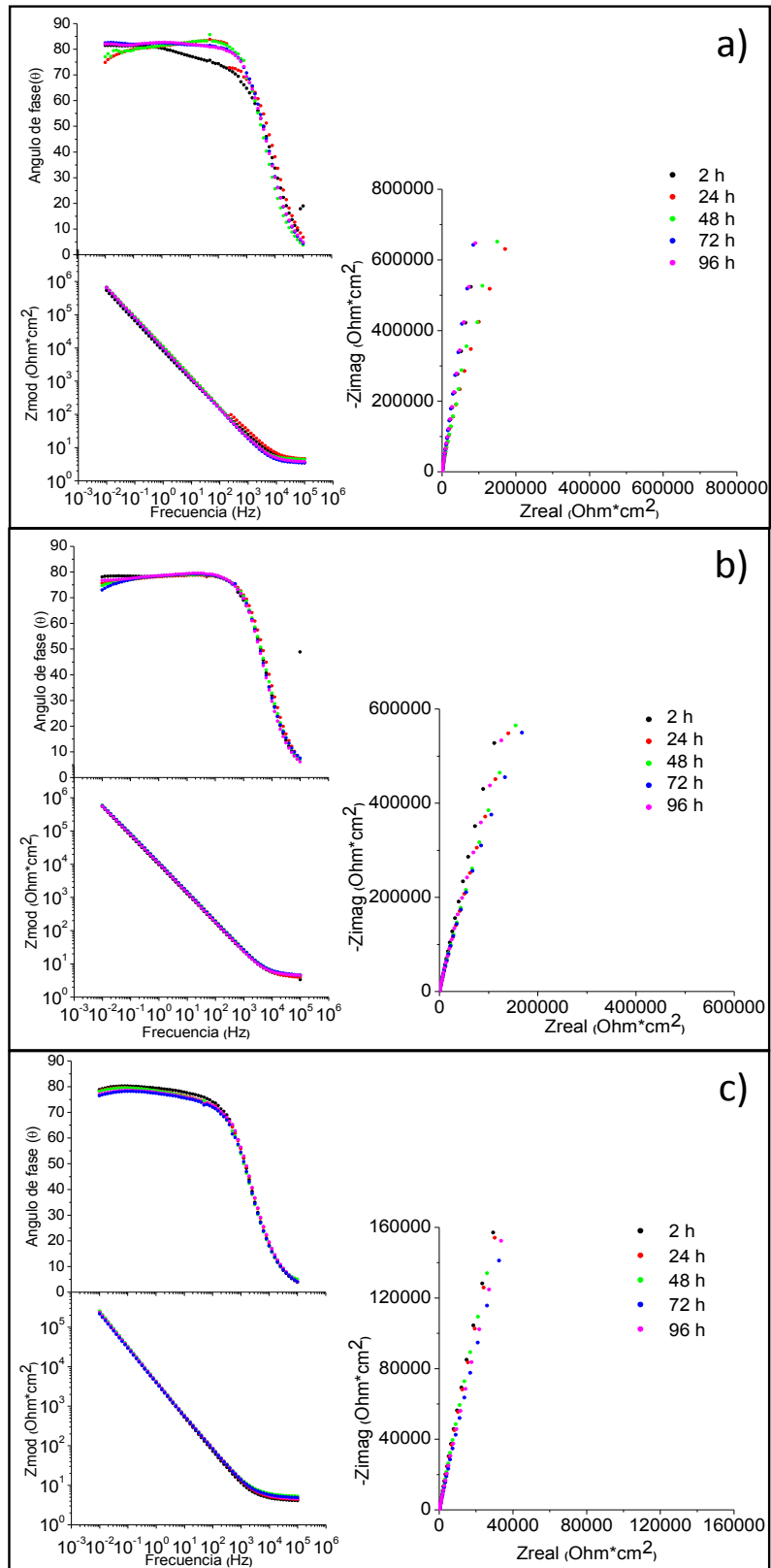
	Sin texturizar	Patrones de cráteres al 5%	Patrones de cráteres al 50%	Patrones de surcos cruzados al 64%	Patrones de anillos concéntricos al 70%
E_{corr} (V vs. Ag/AgCl)	-0.214	-0.121	-0.130	-0.110	-0.135
i_{corr} (A/cm ²)	$6.0 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$53.0 \cdot 10^{-9}$
i_{pas} (A/cm ²)	$0.7 \cdot 10^{-6}$	$1.930 \cdot 10^{-6}$	$0.7 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$
E_p (V vs. Ag/AgCl)	2.37	2.54			
E_{tp} (V vs. Ag/AgCl)	2.17	2.34	-	-	-

Espectroscopía de impedancia electroquímica.

En la figura 3 se muestran los espectros de impedancia de la muestra sin texturizar y muestras texturizadas con diferentes patrones. En dicha figura se representan los diagramas de Bode de ángulo de fase y módulo de la impedancia, y el de Nyquist.

Las superficies sin texturizar, figura 3 a, y texturizadas con patrones de cráteres al 5% y 50%, figura 3 b-c, presentan una evolución similar de los diagramas de impedancia para el todo el tiempo de inmersión estudiado, hasta las 96 horas. Esto es, en el diagrama de Bode del ángulo de fase se distingue una única constante de tiempo en todo el rango de frecuencias, siendo el valor del ángulo de fase del orden de 80°.

En los diagramas de impedancia de los patrones de surcos, figura 3 d, y patrones de anillos, figura 3 e, se observan dos constantes de tiempo que se distinguen claramente a partir de las 48 horas de inmersión. En el diagrama de Bode de fase se revela una primera constante de tiempo en el rango de frecuencias medias y con un ángulo de fase de aproximadamente 70°. La segunda constante de tiempo se manifiesta a frecuencias bajas y tiene un ángulo de fase de 80°.



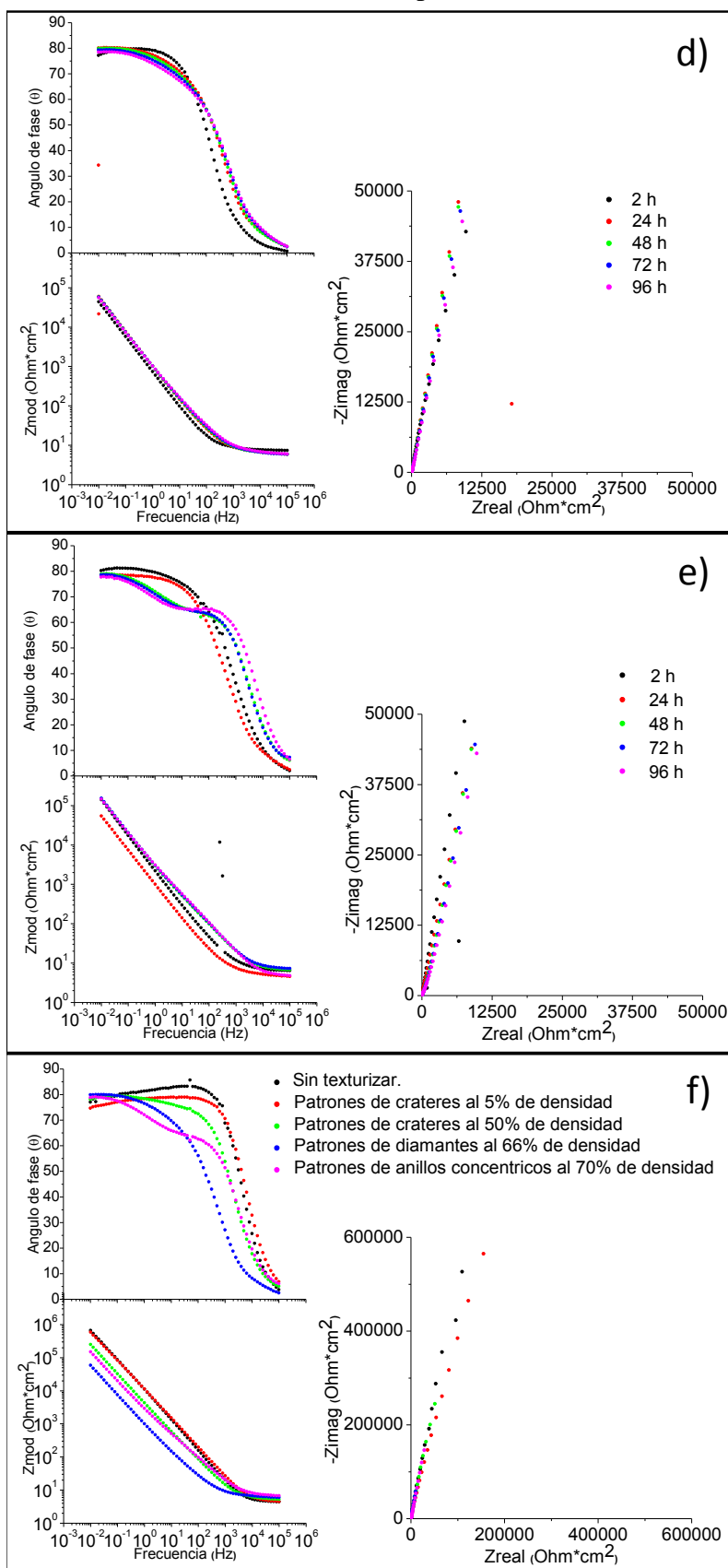


Figura 3. Espectros de impedancia electroquímica de las muestras texturizadas y sin texturizar del Ti6Al4V. a) Sin texturizar, Patrones de b) cráteres al 5%, c) cráteres al 50%, d) Patrones de surcos cruzados al 64%, e) anillos concéntricos al 70%, f) Gráfica comparativa de todas las muestras a las 48 horas de inmersión.

En la tabla 2 se recogen los valores obtenidos de los diagramas de Bode a partir de los datos experimentales de todas las muestras. Las superficies texturizadas con cráteres al 50% o al 5 % presentan diagramas de Bode del módulo de la impedancia con una pendiente, *pendiente 1ª*, de $-0.9\text{Hz}/\Omega\cdot\text{cm}^2$, mientras que los patrones con densidades del 64% o mayor (surcos cruzados y anillos concéntricos) exhibían dos pendientes a partir de las 24 horas de inmersión. La pendiente a frecuencias medias, *pendiente 1ª*, presenta un valor comprendido entre -0.90 a $-0.77\text{Hz}/\Omega\cdot\text{cm}^2$, mientras que la pendiente a frecuencias bajas, *pendiente 2ª*, era $\sim -0.70\text{Hz}/\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Por otra parte, la capacidad estimada a partir de los espectros experimentales de los diagramas de las muestras sin texturizar y de los patrones de cráteres al 5% son similares, $\sim 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Mientras que la capacidad correspondiente a los patrones de cráteres al 50% son del mismo orden aunque ligeramente mayor, $\sim 50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. En los primeros instantes de inmersión, los patrones de surcos cruzados presentan una capacidad un orden mayor, $213 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. De este mismo orden son las capacidades asociadas a la segunda constante de tiempo aparecida a tiempos mayores de inmersión, 48 horas, mientras que la capacidad asociada a la primera constante de tiempo para estos periodos de inmersión es del orden de decenas de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Finalmente, los anillos concéntricos presentan dos constantes de tiempo bien definidas desde el principio del ensayo, cuyo valor de capacidad asociada a cada una de ellas es del orden de $\sim 100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

En todos los casos, los valores de capacidad estimados para las distintas muestras se mantienen aproximadamente constantes para todos los tiempos de inmersión.

Por otro lado, a partir de los diagramas de Bode, en el rango de altas frecuencias, se estimar el valor de la resistencia del electrolito, cuyo valor es del orden de R_l , $\sim 6 \Omega\cdot\text{cm}^2$.

El análisis de la forma de los diagramas de impedancia y de los valores obtenidos para las capacidades, revela que la mayoría de las muestras- a excepción de los patrones de surcos cruzados y anillos-, describen un compartimiento capacitivo. Por tanto, para la modelización del comportamiento de dichas muestras se emplea el circuito equivalente formado por la resistencia del electrolito, R_e , en serie con un

elemento de fase constante CPE_{dl} . La R_e representa la resistencia del electrolito, mientras que la CPE_{dl} representa un elemento de fase constante asociado a la capacidad de la doble capa que se forma en la interfase metal/electrolito por el reordenamiento de las cargas [120].

Tabla 2. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos experimentalmente de los espectros de impedancia de las muestras.

Muestra	Tiempo (h)	$R_1(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Pendiente 1 ^a (Hz/ $\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacidad 1 ^a ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Pendiente 2 ^a (Hz/ $\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacidad 2 ^a ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Sin texturizar	2	3.100	-0.910	30.1	-	-
	24	3.500	-0.910	11.3	-	-
	48	4.725	-0.907	10.1	-	-
	72	3.824	-0.890	23.4	-	-
	96	4.459	-0.893	15.8	-	-
Patrones de cráteres al 5%	2	4.325	-0.868	11.5	-	-
	24	4.929	-0.868	10.5	-	-
	48	4.437	-0.877	24.2	-	-
	72	4.730	-0.893	24.1	-	-
	96	4.540	-0.926	31.5	-	-
Patrones de cráteres al 50%	2	4.548	-0.854	53.5	-	-
	24	5.661	-0.840	54.9	-	-
	48	5.636	-0.840	49.8	-	-
	72	5.324	-0.833	54.7	-	-
	96	4.840	-0.826	50.9	-	-
Patrones de surcos cruzados al 64%	2	6.070	-0.848	213.0	-	-
	24	6.790	-0.862	78.0	-0.625	210.0
	48	6.694	-0.906	76.5	-0.655	250.6
	72	5.620	-0.885	53.4	-0.704	253.0
	96	6.780	-0.866	54.6	-0.726	255.0
Patrones de anillos concéntricos al 70%	2	7.100	-0.806	65.5	-0.747	256.3
	24	5.770	-0.826	19.5	-0.762	105.6
	48	6.002	-0.806	19.8	-0.610	101.0
	72	7.370	-0.781	16.54	-0.750	98.5
	96	6.200	-0.775	20.1	-0.699	106.0

Los valores obtenidos en las simulaciones de los espectros de impedancia de las muestras se recogen en la tabla 3. La Chi-cuadrado, χ^2 , representa la desviación de los datos simulados con respecto a los datos experimentales. Así pues, cuanto menor sea el valor de χ^2 mejor será el ajuste realizado. Valores de χ^2 del orden de 10^{-4} se consideran aceptables para las medidas experimentales realizadas en los estudios de corrosión.

Las simulaciones de las superficies sin texturizar y los patrones de cráteres al 5% y 50% presentan valores de χ^2 aceptables. La R_e de todas las simulaciones describe valores comprendidos entre 3 y 5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ del mismo orden al obtenido

experimentalmente. Resistencia del electrolito de este orden son típicos para la disolución de NaCl empleada como medio agresivo.

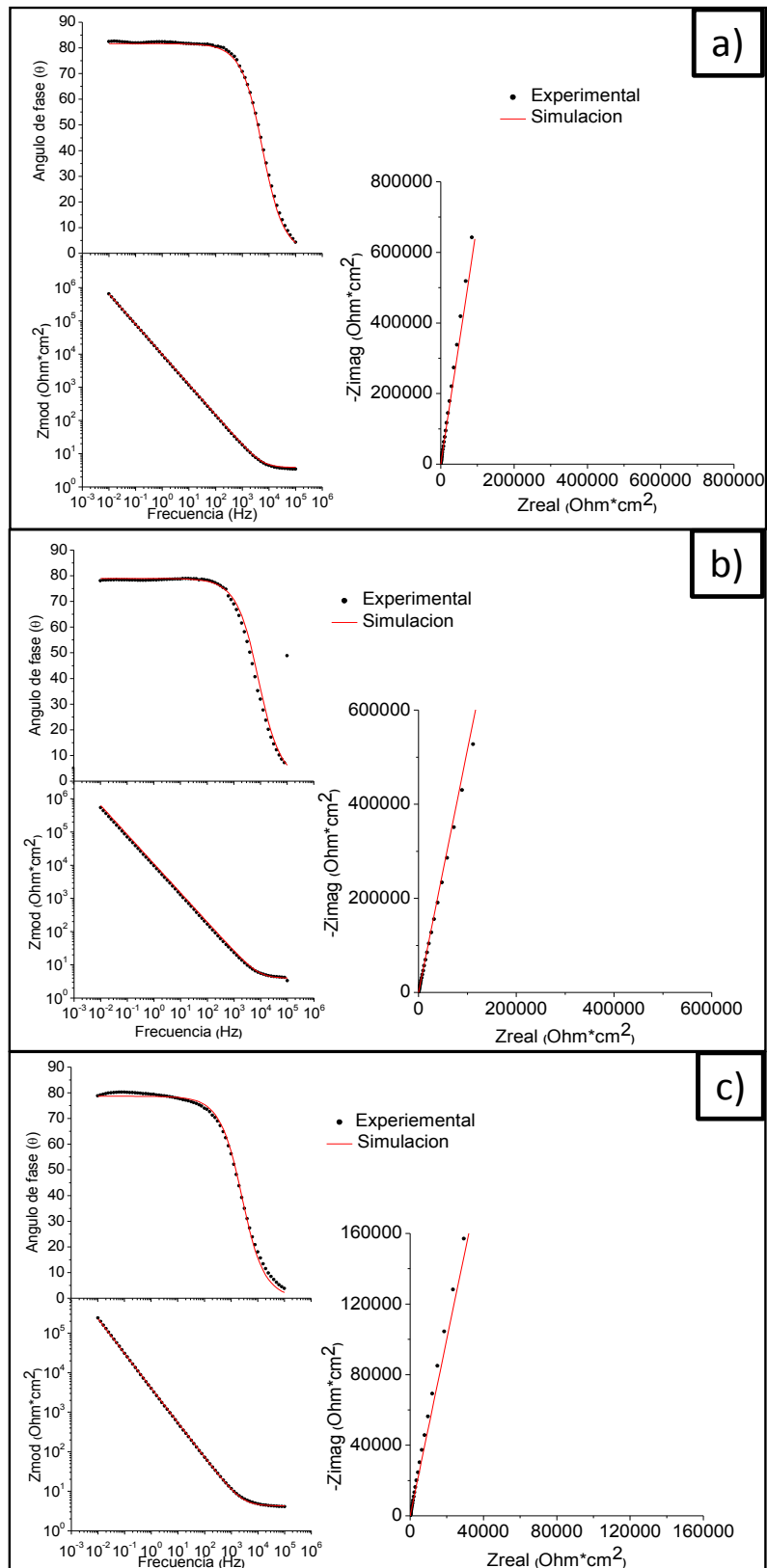
Los valores de CPE obtenidos son análogos para las muestras pulidas y para los patrones de cráteres al 5%, $\sim 20 \mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$, presentando un ligero aumento en el caso de los patrones de cráteres al 50%, $\sim 50 \mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$. Los *CPE* presentan un exponente n_{dl} que determina el tipo de elemento que representa (Capacidad (C), Warburg (W), Inductor (I), etc... dependiendo de su valor. En este caso, los valores del exponente del elemento de fase constante, n_{dl} , es 0.8-0.9 lo que confirma que el *CPE_{dl}* está relacionado con un condensador.

En la figura 4 se presentan los diagramas de impedancia simulados con los experimentales para todas las muestras ensayadas tras dos horas de inmersión. Como se observa en dicha figura, las muestras pulidas y muestras texturizadas con cráteres, al 5 y 50 %, y los surcos cruzados al 64 % exhiben una buena concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Sin embargo, todas las simulaciones realizadas en las muestras con los patrones de anillos concéntricos con este circuito equivalente presentaban valores χ^2 muy altos, del orden de 10^{-2} , y una discrepancia entre los datos experimentales y simulados en el rango de las frecuencias medias y bajas. Esta misma discrepancia, y falta de calidad en el ajuste, se observaba también en las simulaciones realizadas con este circuito para los patrones de surcos cruzados a partir de las 24 horas de inmersión, por lo que la respuesta electroquímica de estos sistemas no se puede simular con este circuito equivalente característico de un comportamiento capacitivo.

Tabla 3. Valores obtenidos para los parámetros electroquímicos empleando el circuito indicado en la tabla.

Circuito					
Muestra	Tiempo (h)	$Re(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{dl}(\mu S s^n/cm^2)$	n_{dl}	$\chi^2 \cdot 10^{-3}$
Sin texturizar	2	3.090	16.9	0.923	0.875
	24	3.434	15.6	0.934	1.131
	48	4.525	16.0	0.926	0.925
	72	3.524	20.1	0.908	0.357
	96	3.459	19.7	0.911	0.677
Patrones de cráteres al 5%	2	4.125	21.0	0.876	0.321
	24	3.929	18.1	0.878	0.297
	48	4.537	17.4	0.880	0.498
	72	4.706	17.8	0.882	0.884
	96	4.513	18.9	0.886	0.490
Patrones de cráteres al 50%	2	4.448	51.3	0.869	0.695
	24	4.661	53.9	0.848	0.529
	48	5.636	49.7	0.848	0.788
	72	5.224	54.6	0.843	0.295
	96	4.824	51.9	0.844	0.286
Patrones de surcos al 64%	2	6.368	265.3	0.875	5.080
	24	6.780	195.0	0.843	25.567
	48	6.694	196.0	0.832	27.410
	72	6.615	196.0	0.821	28.760
	96	6.774	198.0	0.807	28.412
Patrones de anillos concéntricos al 70%	2	7.038	87.9	0.862	24.249
	24	5.745	84.8	0.847	39.114
	48	6.002	80.9	0.835	40.644
	72	7.311	68.6	0.780	19.697
	96	6.149	79.1	0.815	32.523

Por esta razón se procedió a realizar la simulación del comportamiento de los patrones de surcos cruzados y de anillos concéntricos utilizando un nuevo circuito equivalente.



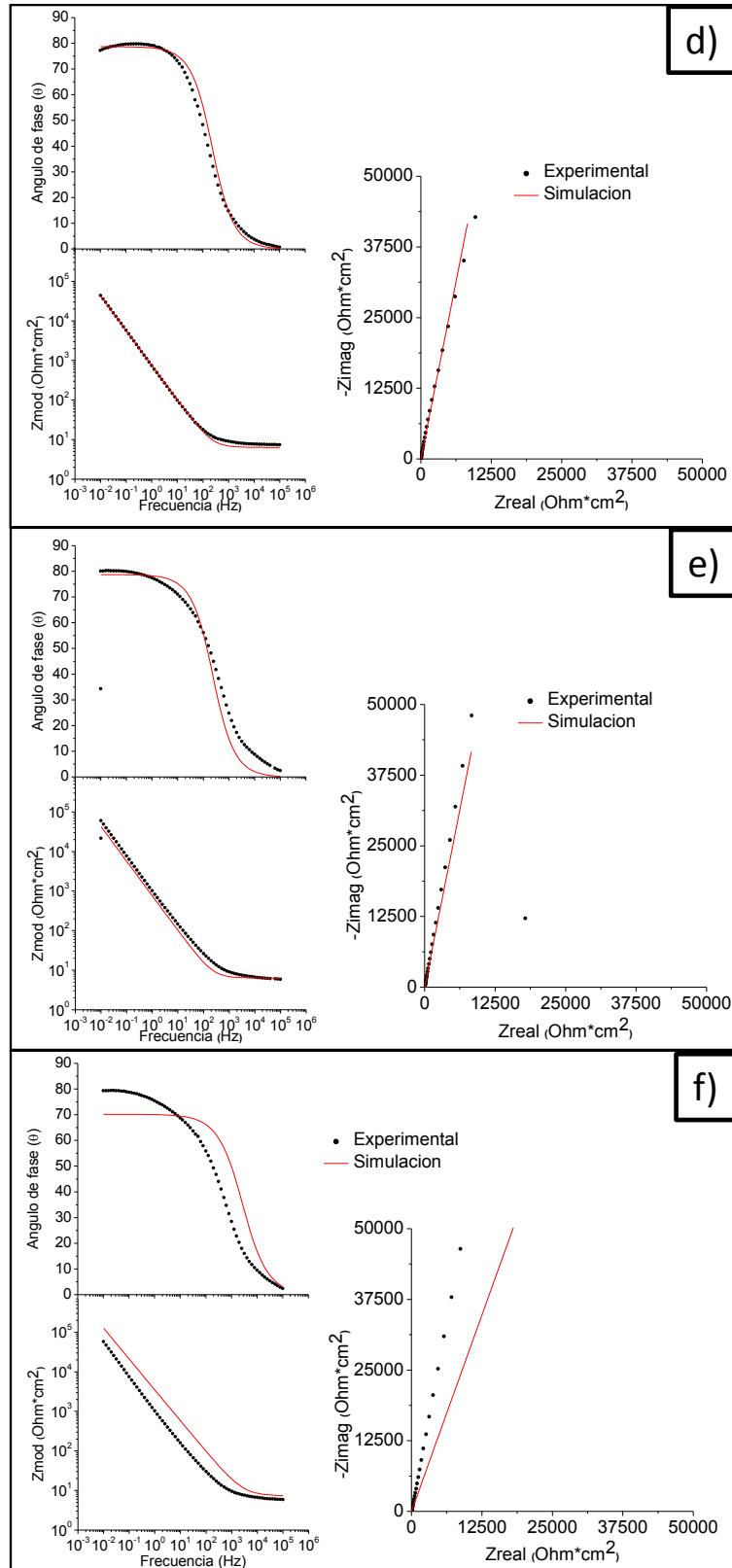
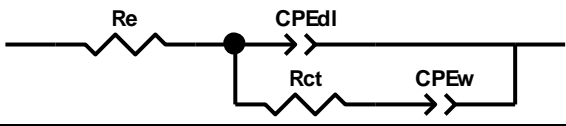


Figura 4. Espectros de impedancia electroquímica experimentales y simulados de las superficies a) sin texturizar y patrones de b) cráteres al 5%, c) cráteres al 50%, d) surcos al 64% tras 2 horas de inmersión y e) después de 24 horas de inmersión, y f) anillos concéntricos al 70% después de 2 horas de inmersión.

Este segundo circuito propuesto para explicar el mecanismo de corrosión de los patrones de surcos cruzados y de los anillos concéntricos está constituido por una R_e en serie con un CPE_{dl} que a su vez está conectado en paralelo con una R_{ct} , resistencia de transferencia de carga de la superficie metálica. Además, se introduce un elemento adicional en el circuito -una impedancia de Warburg- para simular la constante de tiempo descrita a baja frecuencia. La impedancia de este elemento adicional muestra la dificultad que tiene el oxígeno para llegar a la superficie de la muestra para realizar la reacción de reducción. En las simulaciones, se usó un elemento constante de fase, CPE_w , para simular la impedancia de Warburg. El elemento fue colocado en paralelo con CPE_{dl} y en serie a R_{ct} en el circuito. Dicho elemento se decidió emplear para simular la cola que aparece en el diagrama de Nyquist a bajas frecuencias y que podría estar asociada a un proceso de difusión. De este modo, si el parámetro n , alcanza un valor cercano a 0.5 podría asociarse a un Warburg. Por el contrario, si su valor es mayor de 0.5, pero inferior a 0.8 podría asociarse a procesos difusivos en capa finita.

Los valores obtenidos mediante la simulación se recogen en la tabla 4. Sus χ^2 eran menores los obtenidos en las simulaciones anteriores, pero las R_{ct} son muy pequeñas para ser consideradas como la resistencia de transferencia de carga de una superficie pasiva como es la aleación de Ti6Al4V en este medio. También, el CPE_w presenta un valor del módulo demasiado pequeño, y su n_w es de 0.88 que corresponde más a un condensador que a una impedancia de Warburg, el cual debería ser cercano a 0.5 como se describe en la introducción de esta tesis.

Tabla 4. Valores obtenidos de las simulaciones de los surcos cruzados al 64% y de los anillos concéntricos al 70% empleando el circuito equivalente recogido en la tabla.

Circuito								
Muestra	Tiempo (h)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$)	n_{dl}	CPE_w ($\mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$)	n_w	$\chi^2 \cdot 10^{-3}$
Patrones de surcos cruzados al 64%	2	6.450	55	52.300	0.890	34.400	0.880	3.180
	24	6.370	58	49.300	0.880	42.700	0.870	7.440
	48	5.670	61	49.500	0.860	31.100	0.890	2.460
	72	5.200	67	50.350	0.850	44.500	0.870	7.120
	96	6.960	85	53.700	0.830	52.500	0.900	7.080
Patrones de anillos concéntricos al 70%	2	6.680	42	50.300	0.880	34.400	0.890	4.160
	24	6.770	103	50.300	0.830	30.100	0.870	8.460
	48	5.770	91	49.500	0.860	31.100	0.890	2.560
	72	6.070	148	50.900	0.850	29.200	0.892	8.880
	96	6.610	235	52.100	0.840	26.900	0.893	7.560

En la figura 5 se comparan los diagramas simulados con los experimentales para los surcos cruzados y anillos concéntricos tras 48 horas de inmersión. En el caso de los patrones de surcos cruzados, figura 5a, los diagramas no muestran una buena concordancia, mientras que en el caso de los patrones de anillos concéntricos sólo coinciden a altas frecuencias, figura 5b, por lo que de nuevo, este segundo circuito equivalente propuesto no permite explicar de manera adecuada la respuesta de estos dos sistemas.

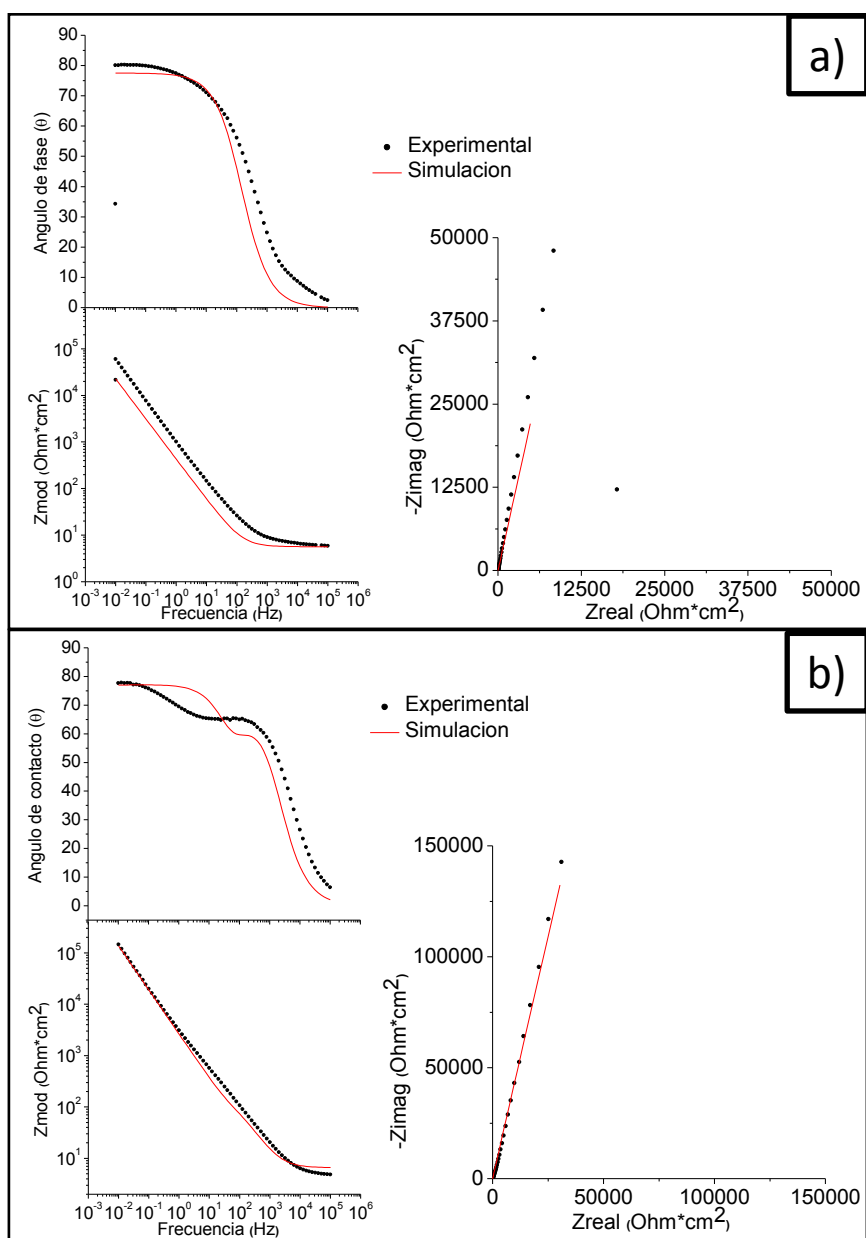


Figura 5. Espectros de impedancia electroquímica experimentales y simulados con el segundo circuito equivalente de los patrones de a) surcos al 64% y b) anillos concéntricos al 70% después de 48 horas de inmersión.

A continuación se propone un nuevo circuito equivalente para simular la respuesta electroquímica de estos patrones, en donde se sustituye el elemento de Warburg, CPE_w , sólo válido para procesos de difusión en capa infinita, por otro elemento que permita representar la otro tipo de proceso de difusión. Para modelizar el proceso de difusión de capa finita, existen otros elementos como la tangente hiperbólica y la cotangente hiperbólica. Como se indicó en el capítulo 4, en las superficies de los surcos y de los anillos concéntricos se forman nanoestructuras del tipo LSFL de morfología columnar que podrían ser las responsables de una respuesta difusiva que sucediera en un espesor de capa finito. Dicho comportamiento puede simularse mediante el elemento cotangente hiperbólica, W_o , por lo que en el circuito equivalente anterior se sustituyó el CPE_w por el W_o .

Los valores obtenidos de la simulación de los espectros de impedancia mediante este circuito se muestran en la tabla 5.

Los valores de χ^2 son del orden de 10^{-3} , valores aún un poco elevados para considerarlo una buena simulación. No obstante, se procedió a hacer un análisis de los valores obtenidos para cada elemento del circuito con el fin de determinar si dichos parámetros electroquímicos tienen sentido físico.

Las R_{ct} mostraban valores del orden de $K\Omega \cdot cm^2$ que aunque son bajos para una capa pasiva, podría deberse a una baja resolución de dicha constante de tiempo debido al solapamiento con la respuesta difusiva. El CPE_{dl} presenta un valor de $\sim 50 \mu S s^n / cm^2$ para los patrones de anillos concéntricos y de $180 \mu S s^n / cm^2$ para los patrones de surcos. Los n_{dl} son del orden de 0.8 en ambos casos, por lo que es posible relacionarlos con un condensador.

En cuanto al W_o , exhibían una T_w , que es la distancia de difusión lineal de las partículas dentro de la capa difusión finita en un segundo, de unos 40s/mm y $n_w \sim 0.5$ para ambos patrones. Por el contrario, la R_w , que es la resistencia de la difusión, es diferente según el patrón. Los sucros cruzados presentan un valor de R_w de 1000 $K\Omega \cdot cm^2$, mientras que los anillos concéntricos es de 3000 $K\Omega \cdot cm^2$.

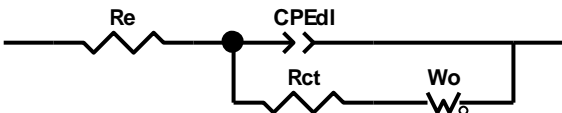
El T_w está asociado al espesor de la capa de difusión, L , mediante la siguiente ecuación (1):

$$L = \frac{T_w \cdot D}{2} (1)$$

Donde, la D es el coeficiente de difusión.

Al calcular el valor de L a partir de los valores de T_w obtenidos en las simulaciones se obtienen valores de espesor del orden de cientos de nm.

Tabla 5. Valores obtenidos de las simulaciones de los surcos cruzados al 64% y de los anillos concéntricos al 70% empleando el circuito equivalente recogido en la tabla.

Circuito									
Muestra	Tiempo (h)	Re ($\Omega^* \text{cm}^2$)	R _{ct} ($\Omega^* \text{cm}^2$)	CPE _{dl} ($\mu\text{Ss}^n / \text{cm}^2$)	n _{dl}	R _{wo} ($\Omega^* \text{cm}^2$)	T _{wo} (s/mm)	n _{wo}	$\chi^2 \cdot 10^{-3}$
Patrones de surcos al 64%	2	7.646	$2.31 \cdot 10^{-9}$	186.0	0.862	53	27.45	0.465	1.590
	24	7.180	983	183.0	0.850	1465	32.684	0.579	6.068
	48	7.170	1059	181.0	0.838	1183	32.697	0.577	7.674
	72	7.216	945	176.0	0.829	931	28.358	0.554	8.069
	96	7.440	964	178.0	0.813	1059	45.89	0.539	7.686
Patrones de anillos concéntricos al 70%	2	5.700	987	59.6	0.847	3126	37.043	0.525	6.595
	24	7.195	1085	64.2	0.807	2611	44.076	0.552	1.106
	48	6.810	1038	59.3	0.793	3368	48.578	0.520	5.086
	72	7.315	1644	57.1	0.794	3540	50.661	0.510	4.720
	96	4.670	1843	59.1	0.781	3957	44.325	0.491	3.231

En la figura 6 se comparan los espectros experimentales y los simulados obtenidos usando este nuevo circuito equivalente. Como se observa en dicha gráfica, existe una buena concordancia entre los datos experimentales y los simulados.

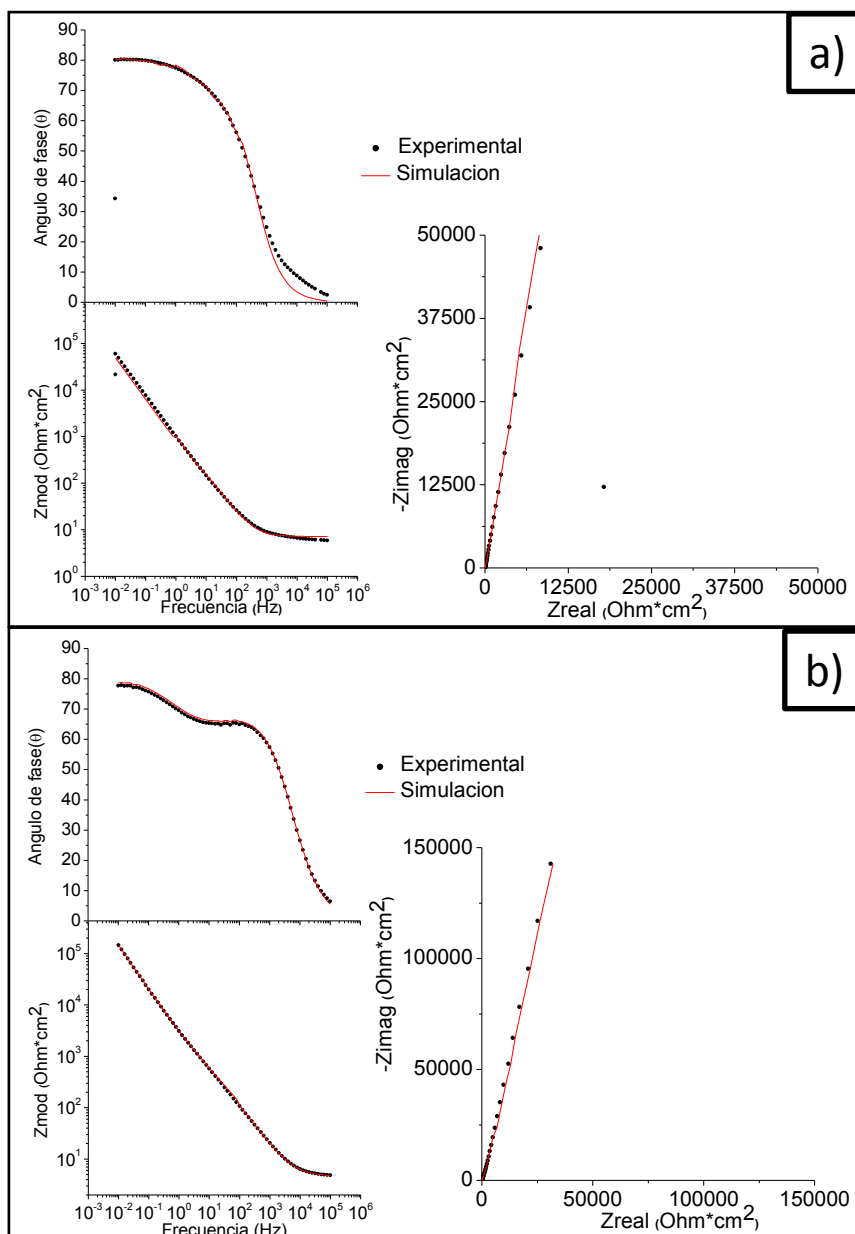


Figura 6. Espectros de impedancia electroquímica experimentales y simulados con el tercer circuito de los patrones de a) surcos al 64% y b) anillos concéntricos al 70% a las 96 horas de inmersión.

Los resultados obtenidos del análisis de los diagramas de impedancia permiten concluir que el mecanismo de corrosión del titanio depende del patrón texturizado. Es decir, de la densidad de texturas, el tipo de textura que conforma el patrón y el tiempo de inmersión. Así pues, la respuesta electroquímica de los patrones de cráteres al 5 y de 50% es similar a la de la superficie pulida, y análogo también a los patrones de surcos cruzados para tiempos cortos de inmersión, 2 horas. Sin embargo, a partir de las 24

horas de inmersión, los patrones de surcos cruzados describen una nueva constante de tiempo a bajas frecuencias asociada a un proceso de difusión. En el caso de los patrones de anillos concéntricos, los espectros de impedancia revelan dos constantes de tiempo desde el inicio del ensayo. El diferente comportamiento electroquímico de los patrones se debe fundamentalmente a los cambios topográficos generados durante la texturización –formación de nanoestructuras- como al porcentaje de área cubierta por las texturas. Como se comenta en el capítulo 4, las nanoestructuras -LIPSS del tipo LSF-solo están presentes alrededor de las bocas de los cráteres, mientras que en los surcos cruzados y anillos concéntricos se hallan en toda la textura. Estos LIPSS poseen una morfología columnar que parece ser la responsable del proceso de difusión que se observa en los diagramas de impedancia para los patrones con mayores densidades de texturas, anillos concéntricos y a tiempo superiores de las 24 horas, en los surcos cruzados.

5.1.2. Conclusiones.

Después de evaluar el comportamiento electroquímico de las muestras sin texturizar y texturizadas de Ti6Al4V en un medio agresivo de 0.6 M de NaCl, se puede concluir:

- Los potenciales de corrosión a circuito abierto son mayores en las muestras texturizadas que en las no texturizadas. Además, el potencial aumenta con la densidad de texturas.
- La densidad de corriente de corrosión exhibida por las muestras es similar en la mayoría de los casos; únicamente los patrones de surcos presentan una densidad de corriente de corrosión un orden de magnitud mayor. Los potenciales de corrosión de las superficies texturizadas son mayores que el correspondiente a la superficie pulida.
- Dependiendo de la densidad de texturas, los patrones generados por láser cambian el mecanismo de corrosión del Ti6Al4V. Así pues, el comportamiento de las muestras con patrones con menor densidad por unidad de área describen un comportamiento capacitivo similar al de las muestras pulidas. Sin embargo, cuando la superficie está texturizada con una densidad de patrones mayor o igual al 64%, los diagramas de impedancia revelan la aparición de una segunda constante de tiempo relacionada con un proceso difusivo en capa finita. El

cambio de morfología en las zonas texturizadas con la formación de LIPSS del tipo LSF con morfología columnar, parece ser la responsable de este proceso de difusión en capa finita.

5.2. Aleación AA 2024 T3.

En este apartado se presenta la caracterización electroquímica de las superficies de la aleación 2024-T3 texturizadas con un láser de picosegundos.

Evolución del potencial a circuito abierto con el tiempo.

En la figura 7 se muestra la evolución del potencial a circuito abierto con el tiempo de inmersión de la aleación de referencia y de todas las muestras texturizadas en una solución de NaCl 0.06 M. Este parámetro únicamente proporciona información sobre la estabilidad termodinámica del sistema pero no de la cinética de corrosión.

En dicha gráfica se observa como el potencial tiene una evolución similar en todas las muestras evaluadas, muestra pulida y muestras con distintos patrones de textura. El potencial fluctúa en un valor de -0.55 ± 0.03 V vs. Ag/AgCl durante todo el período de inmersión evaluado. Estas fluctuaciones del potencial están relacionadas con la variación de las áreas catódicas y anódicas de la superficie. Los intermetálicos AlCuFe, y las segundas fases, θ -Al₂Cu y S-Al₂CuMg, presentes en esta aleación se comportan de manera distinta según su naturaleza electroquímica respecto a la matriz de aluminio. Las partículas de carácter catódico, θ -Al₂Cu, hacen que la matriz de aluminio que las rodea se disuelva anódicamente provocando que se desprendan de la superficie. Por otro lado, las partículas anódicas, Al₂CuMg, se disuelven en el medio agresivo de manera preferencial respecto a la matriz. En ambos casos, se produce un ataque localizado que originan las fluctuaciones que se recogen en el potencial de corrosión. Estas fluctuaciones fueron observadas por Kalita y colaboradores [49] en aluminio 2024-T351. Asimismo, se han descrito en otras aleaciones de aluminio de la serie 2XXX, como muestra el trabajo de Viejo y colaboradores [51] en el aluminio 2050.

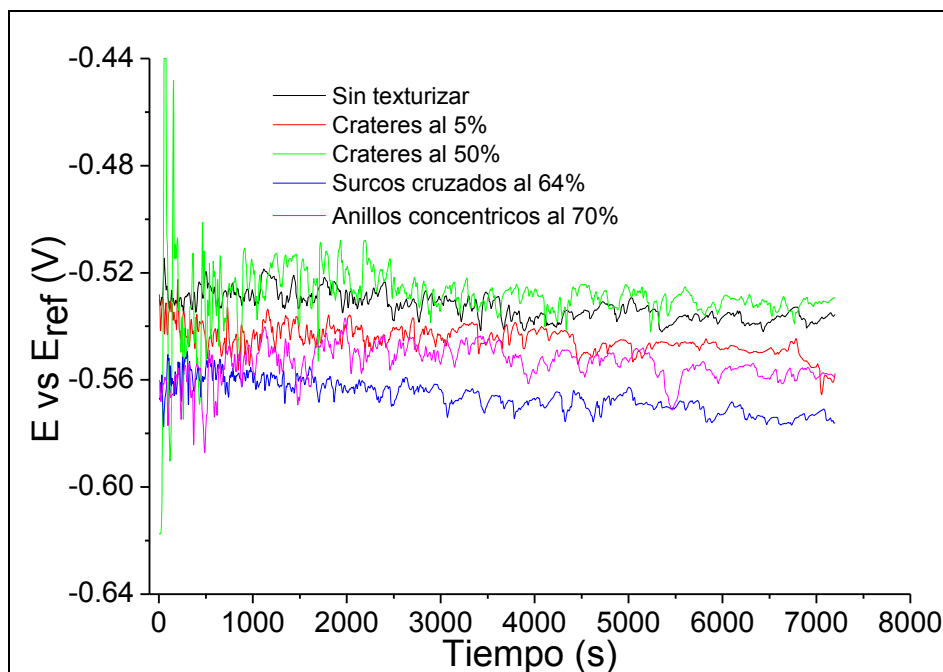
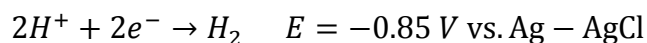


Figura 7. Evolución del potencial a circuito abierto con el tiempo de las muestras de aluminio 2024-T3 texturizada y sin texturizar en 0.06 M NaCl a 296 K.

Curvas de polarización.

En la figura 8 se comparan las curvas de polarización cíclicas de las muestras evaluadas. Todas las muestras describen un comportamiento similar, independientemente de si están o no texturizadas. La curva presenta una rama catódica que va desde -0.88 a -0.50 V vs. Ag/AgCl aproximadamente y otra anódica a mayores potenciales, hasta aproximadamente los -0.45 V vs. Ag/AgCl.

En la rama catódica se observa un cambio de pendiente desde su inicio hasta los -0.85 V vs. Ag/AgCl, que está relacionado con la evolución del medio según la siguiente reacción:



A potenciales mayores a -0.85 V vs. Ag/AgCl, la rama catódica presenta una pendiente infinita lo que indica que en todos los casos, el sistema está bajo control por difusión/catódico y se caracteriza porque un aumento del potencial en sentido anódico no induce cambios en la respuesta en intensidad; esto es, no es posible captar más electrones en la superficie por la unidad de tiempo en la semi-reacción catódica. Los fenómenos de polarización de concentración o difusión se traducen en la aparición de

una rama catódica vertical, de pendiente infinita, en la curva de polarización, como sucede en todas las muestras estudiadas. Si el proceso de corrosión está controlado por fenómenos de difusión, se identifica como intensidad de corrosión el valor de esta intensidad límite de difusión, i_d , que representa la velocidad máxima a la que ocurre el proceso de reducción de oxígeno sobre la superficie del electrodo y corresponde al valor de la densidad de corriente en el tramo vertical de la rama catódica.

La rama anódica es muy activa desde el principio, con una pendiente prácticamente horizontal, lo que indica que el aluminio se comporta de manera muy activa en este medio y que el potencial de picaduras coincide con el potencial de corrosión.

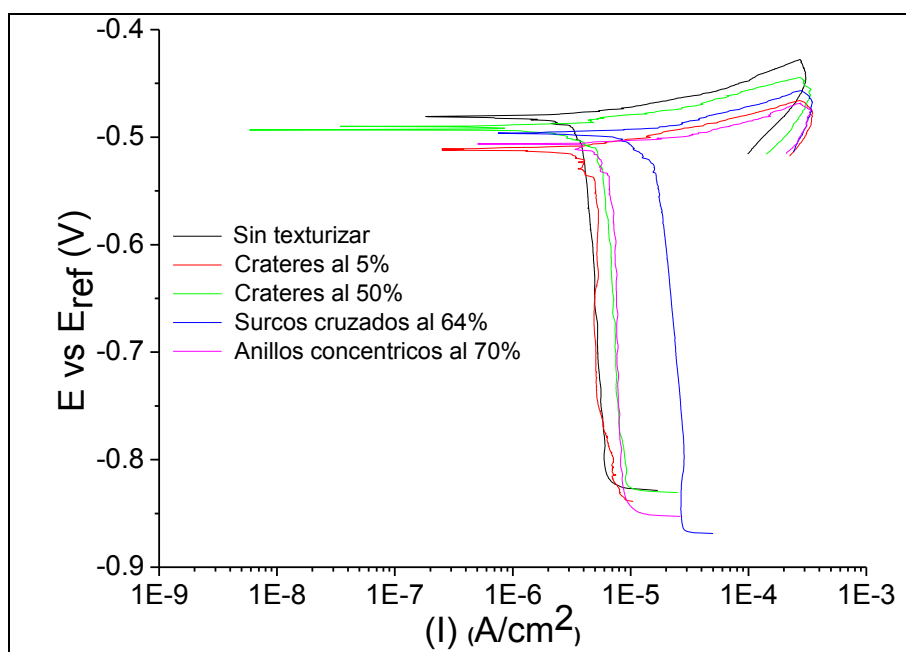


Figura 8. Curvas de polarización cíclicas de las muestras de aluminio 2024-T3 texturizada y sin texturizar en 0.06 M NaCl a 296 K.

Todas las muestras presentan valores de E_{corr} y i_{corr} (i_d) similares, tabla 6. Únicamente, el patrón de surcos cruzados al 64% describe una i_{corr} un orden de magnitud mayor, $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, que el resto de las muestras, $\sim 4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En principio, estos resultados parecen indicar que la texturización de la superficie de la aleación 2024-T3 mediante diferentes patrones y densidades de área tratada no cambia la resistencia frente a la corrosión del material, respecto del material sin texturizar.

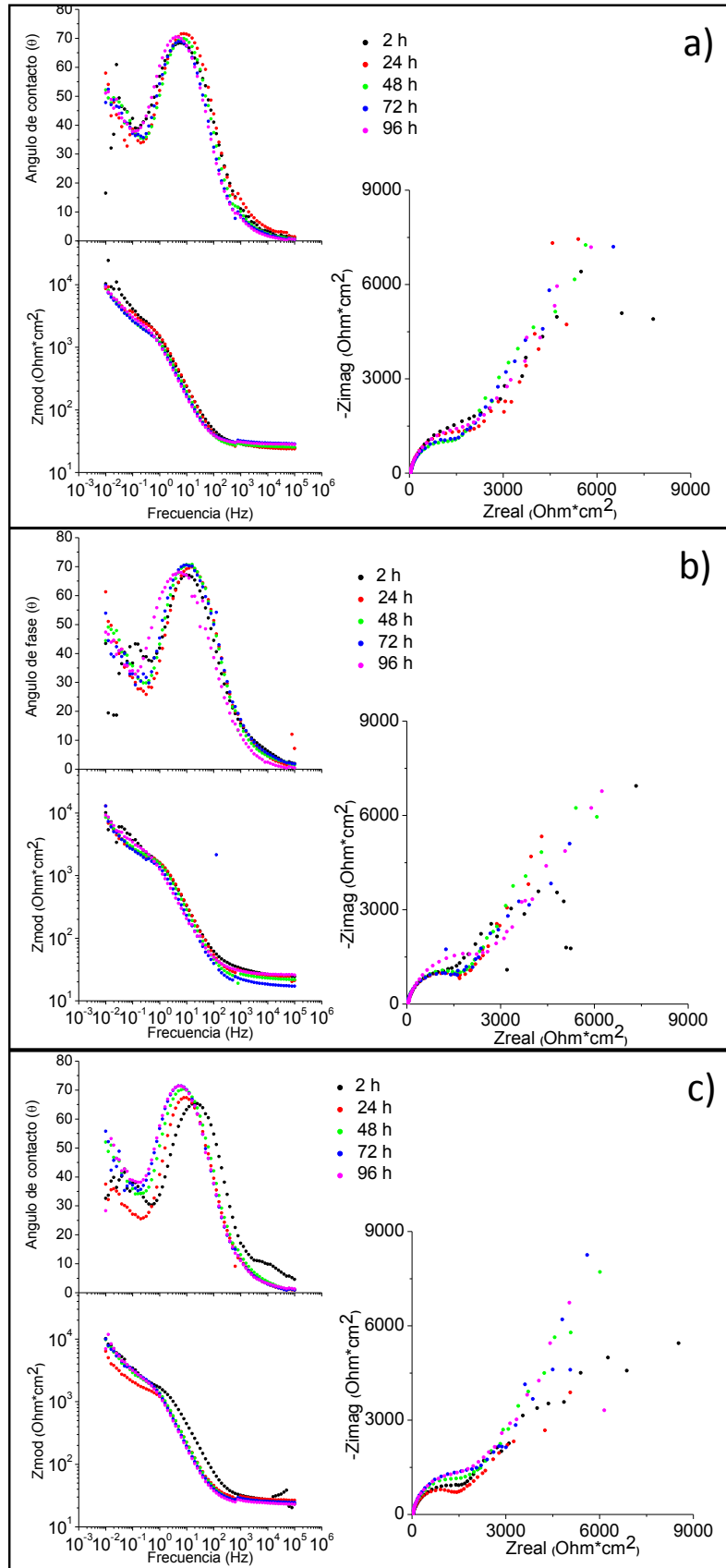
Tabla 6. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos en las curvas de polarización cíclicas de las muestras de aluminio 2024-T3 sin texturizar y texturizada con distintos patrones.

Muestras	Sin Texturizar	Patrón de cráteres 5%	Patrón de cráteres 50%	Patrón de surcos cruzados 64%	Patrón de anillos concéntricos 70%
E_{corr} (V vs. Ag/AgCl))	-0.490	-0.510	-0.495	-0.490	-0.500
i_d ($\mu A/cm^2$)	4.5	4.0	7.5	20	7.0

Espectroscopía de impedancia electroquímica.

En la figura 9 se presentan los diagramas de *Nyquist* y de *Bode* de los espectros de impedancia electroquímica correspondientes a las muestras de aluminio 2024-T3.

En todos los casos, los diagramas de impedancia revelan dos constantes de tiempo desde el inicio de la inmersión, 2 horas, hasta el final de la misma, 96 horas. Dichas constantes de tiempo aparecen en el mismo rango de frecuencias en los diagramas de Bode; la primera a frecuencias medias con un máximo en el ángulo de fase de 70° en el diagrama de Bode de ángulo y la segunda a frecuencias bajas. Esta segunda constante de tiempo se manifiesta en forma de cola de difusión en el diagrama de Nyquist.



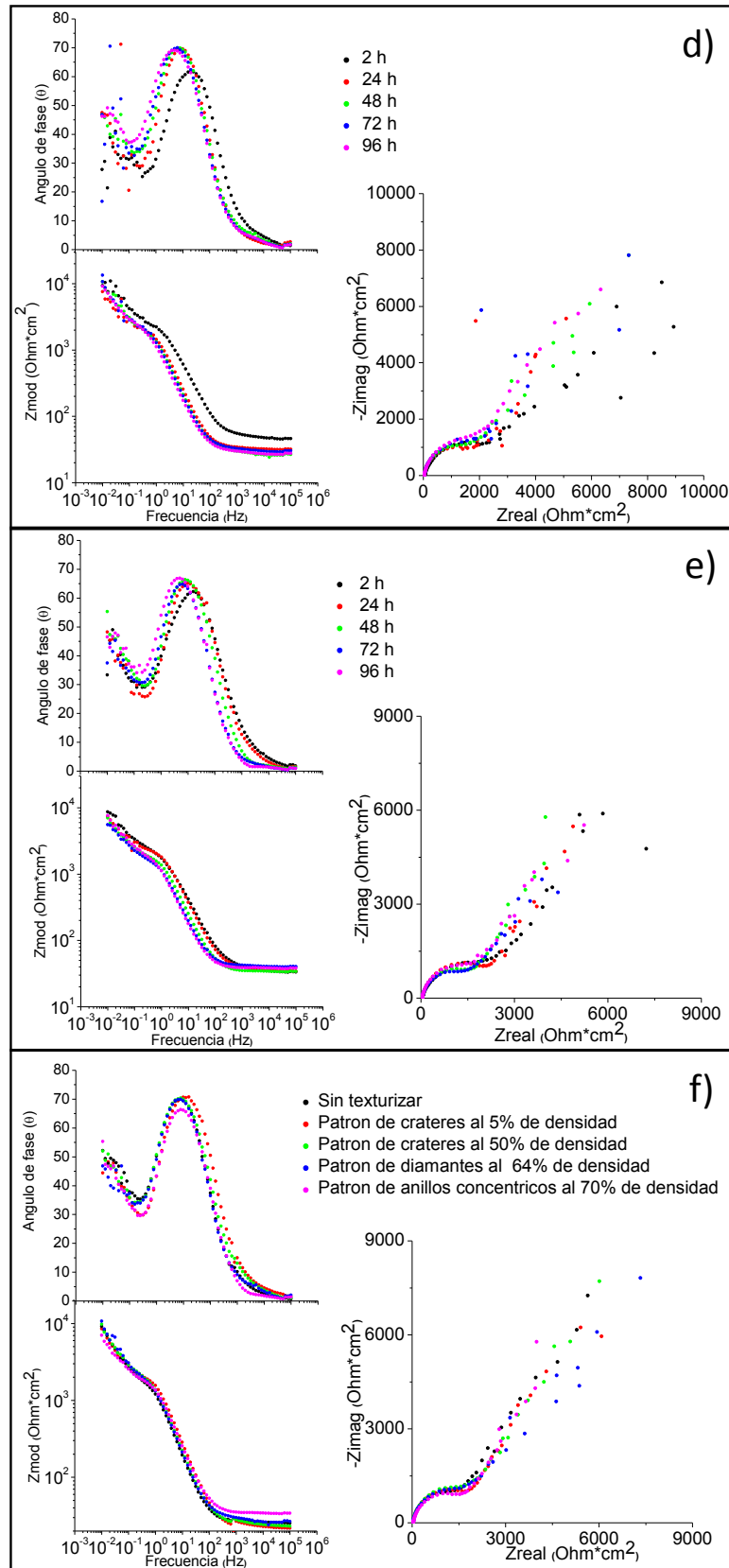


Figura 9. Espectros de impedancia electroquímica de las muestras texturizadas y sin texturizar de aluminio 2024-T3. a) Sin texturizar, Patrones de b) cráteres al 5%, c) cráteres al 50%, d) surcos cruzados al 64%, e) anillos concéntricos al 70%, f) Comparativa de todas las muestras a las 48 horas de inmersión.

Los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los datos experimentales para las diferentes muestras y tiempos de inmersión se recogen en la tabla 7. Como puede observarse en dicha tabla, todas las muestras, independientemente del tiempo de ensayo, presentan valores similares.

A partir del diagrama de *Bode* del módulo de la impedancia se puede obtener el valor de la resistencia del electrolito, en el rango de las altas frecuencias, R_1 , cuyo valor es prácticamente constante, $\sim 25 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La constante de tiempo descrita en las frecuencias medias presenta una pendiente en el diagrama de Bode del módulo (*pendiente 1ª*) de $-0.8 \text{ Hz}/\Omega \cdot \text{cm}^2$, así como una capacidad (*capacidad 1ª*) de $\sim 70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y una resistencia (R_2) con valores del orden de los $2000 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

En cuanto a la segunda constante de tiempo, aparecida en el rango de las bajas frecuencias, exhibe una pendiente (*pendiente 2ª*) en el diagrama de Bode del módulo de unos $-0.4 \text{ Hz}/\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tabla 7. Valores experimentales obtenidos en los espectros de impedancia electroquímica.

Muestra	Tiempo (h)	$R_1(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Pendiente 1ª ($\text{Hz}/\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacidad 1ª ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$R_2(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Pendiente 2ª ($\text{Hz}/\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Sin texturizar	2	23.456	-0.763	74.0	1888	-0.452
	24	29.594	-0.830	33.0	1822	-0.412
	48	25.659	-0.820	84.5	1937	-0.450
	72	29.015	-0.782	101	1934	-0.431
	96	26.228	-0.732	88.7	1775	-0.388
Patrones de cráteres al 5%	2	26.049	-0.700	38.5	1612	-0.350
	24	24.609	-0.790	44.5	1877	-0.437
	48	22.262	-0.797	56.3	2207	-0.347
	72	21.014	-0.861	71.6	1857	-0.387
	96	23.560	-0.845	76.3	2127	-0.397
Patrones de cráteres al 50%	2	25.435	-0.794	69.7	1653	-0.475
	24	26.685	-0.784	70.9	1745	-0.485
	48	24.105	-0.761	76.3	2529	-0.346
	72	25.253	-0.806	87.6	2706	-0.385
	96	26.798	-0.81.0	79.6	2809	-0.395
Patrones de surcos al 64%	2	29.700	-0.723	22.2	2389	-0.298
	24	32.300	-0.703	17.4	2945	-0.398
	48	25.969	-0.822	77.4	2464	-0.367
	72	29.287	-0.804	84.0	2605	-0.363
	96	26.488	-0.807	103.0	2901	-0.387
Patrones de anillos concéntricos al 70%	2	33.130	-0.700	33.8	2767	-0.351
	24	34.525	-0.754	44.7	2419	-0.298
	48	33.661	-0.770	65.2	1956	-0.362
	72	32.178	-0.802	45.8	2017	-0.390
	96	34.356	-0.798	74.5	1689	-0.383

Por consiguiente, se propuso el circuito equivalente que se presenta en la tabla 8 para explicar el mecanismo de corrosión de las muestras de la aleación de aluminio. Este circuito está constituido por la resistencia del electrolito, R_e , en serie con un elemento de fase constante, CPE_{dl} , que representa la doble capa que se forma en la interfase metal-electrolito, que está en paralelo con una resistencia, R_{ct} , resistencia de transferencia de carga y que a su vez, está en serie con un elemento de fase constante, CPE_w , que representa una impedancia de Warburg y que simula el proceso difusivo que se observa a baja frecuencia. Este circuito fue propuesto por Sih y col [121] para simular la respuesta electroquímica del aluminio 2024-T3 en un medio de 0.05 M de NaCl.

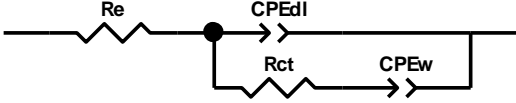
Los datos obtenidos mediante la simulación del circuito anteriormente descrito se recogen en la tabla 8. Los valores χ^2 para las simulaciones realizadas eran del orden de 10^{-4} que confirman la validez del ajuste realizado.

El valor de la resistencia del electrolito, R_e , es similar en todas la muestras y tiene un valor del orden de $\sim 30 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

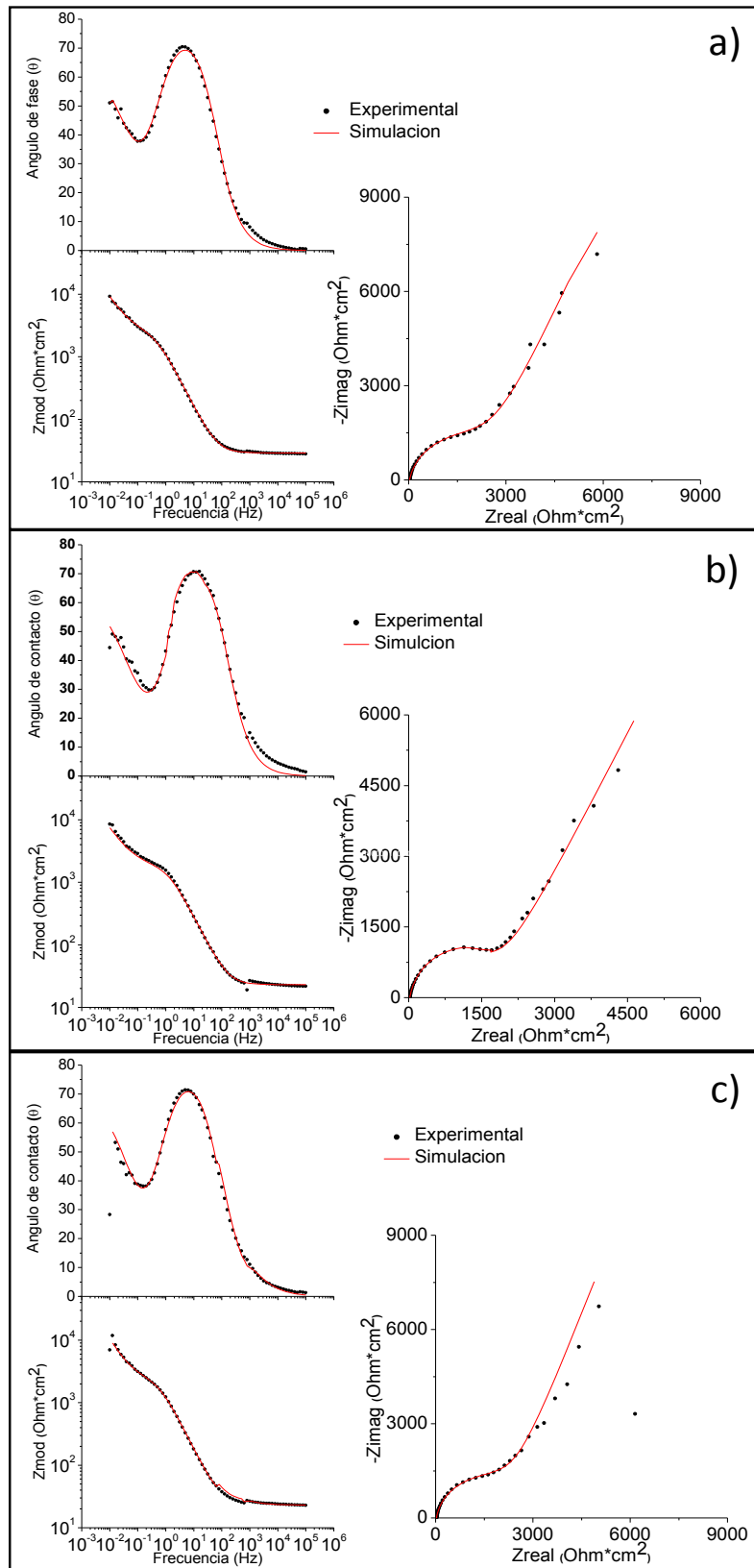
El exponente n_{dl} del CPE_{dl} presenta valores de 0.9 que indican que este elemento de fase constante está asociado a un condensador. Además, los valores de CPE_{dl} aumentan con el tiempo de inmersión. Dicho valor varía de 70 a 100 $\mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$ para las superficies texturizadas, mientras que en las superficies pulidas va desde 90 $\mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$ a las 2 horas de inmersión hasta los 200 $\mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$ a las 96 horas de inmersión. Las R_{ct} de los espectros obtenidas mediante simulación poseían valores comprendidos entre 1-3 $\text{K}\Omega/\text{cm}^2$.

En cuanto a los valores del CPE_w y n_w son similares en todos los casos. El CPE_w es del orden de $\mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$ que indica un comportamiento difusivo aunque los valores de n_w son aproximadamente 0.75 que es un poco alto para tratarse de una impedancia de Warburg.

Tabla 8. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos en las simulaciones para las muestras de aluminio 2024-T3 texturizadas y sin texturizar.

Circuito								
Muestra	Tiempo (h)	Re (Ω^* cm ²)	CPE _{dl} ($\mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$)	n _{dl}	R _{ct} (Ω^* cm ²)	CPE _w ($\mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$)	n _w	$\chi^2 \cdot 10^{-3}$
Sin Texturizar	2	25.510	92.8	0.908	1508	782.0	0.768	0.983
	24	23.360	106.0	0.886	2437	859.0	0.747	0.746
	48	20.320	245.0	0.887	1282	1348.0	0.755	0.916
	72	30.520	141.0	0.900	2297	970.0	0.763	0.936
	96	19.450	217.0	0.901	1688	1220.0	0.712	0.587
Patrones de cráteres al 5%	2	27.480	73.9	0.877	1880	731.0	0.755	1.432
	24	26.140	68.2	0.905	2146	1071.0	0.750	0.822
	48	23.510	80.1	0.910	2223	964.0	0.764	0.761
	72	24.600	98.6	0.920	2340	725.0	0.760	0.818
	96	27.030	115.0	0.892	2630	1087.0	0.736	0.726
Patrones de cráteres al 50%	2	28.600	59.3	0.866	2094	801.0	0.738	0.879
	24	25.990	74.5	0.888	2070	1160.2	0.753	0.831
	48	26.860	106.0	0.9036	2424	911.0	0.767	0.870
	72	28.930	119.0	0.912	2843	928.7	0.768	0.681
	96	26.310	130.0	0.907	2748	802.9	0.765	0.649
Patrones de surcos cruzados al 64%	2	30.690	45.9	0.853	2736	598.0	0.768	0.514
	24	35.040	83.8	0.931	2110	1059.0	0.766	0.932
	48	31.360	106.0	0.918	2304	884.0	0.765	0.725
	72	34.160	117.0	0.910	2587	1069.0	0.753	0.376
	96	30.150	151.0	0.890	2813	917.0	0.754	0.532
Patrones de anillos concéntrico al 70%	2	38.200	49.0	0.845	2176	769.0	0.718	0.486
	24	39.020	73.3	0.865	2639	1565.0	0.728	0.774
	48	34.500	98.5	0.890	2032	1099.0	0.722	0.785
	72	42.360	127.0	0.898	1837	1240.0	0.714	0.758
	96	43.240	111.0	0.902	2467	868.0	0.733	0.701

En la figura 10 se comparan los espectros experimentales con los simulados de todas las muestras. En estas figuras se aprecia que existe un buen acuerdo entre los datos experimentales y los simulados. Apenas, se distingue que los espectros son ligeramente diferentes en el rango de las bajas frecuencias por la alta dispersión de los datos experimentales.



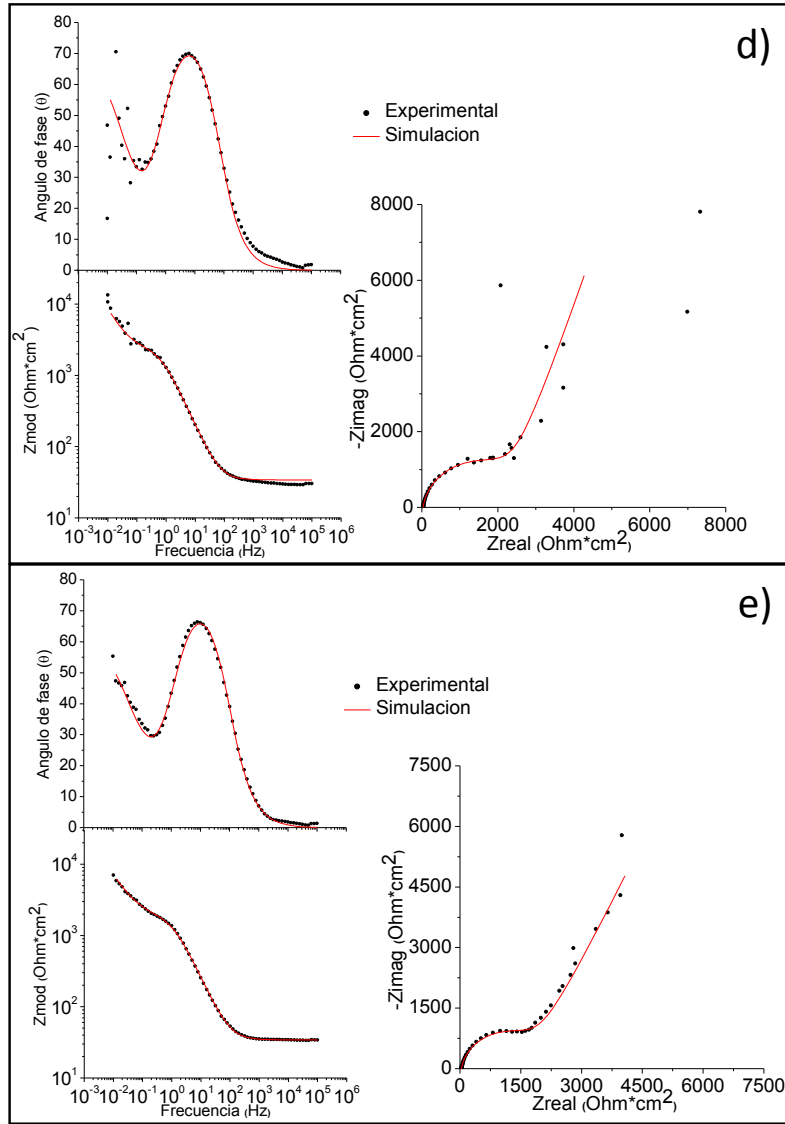


Figura 10. Espectros de impedancias electroquímicas experimentales de las superficies a) sin texturizar y patrones de a) cráteres al 5%, c) de cráteres al 50%, b) de surcos al 64% y c) anillos concéntricos al 70% a 72 horas de inmersión.

Como se ha descrito en apartados anteriores, las constantes de tiempo descritas a bajas frecuencias están relacionadas a procesos difusivos. Para determinar, el valor del coeficiente de difusión, σ , se utiliza la ecuación (1):

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot CPE_w} \quad (1)$$

donde CPE_w es el valor del elemento de fase constante asociado a la impedancia de Warburg obtenidos de la simulación.

En la tabla 9 se recogen los valores de σ obtenidos mediante la ecuación (1), y de la R_{ct} determinados mediante simulación, así como la relación entre ambos parámetros, σ/R_{ct} , para las distintas muestras de aluminio 2024-T3 evaluadas y tiempos de inmersión.

En dicha tabla se aprecia que estos parámetros son similares, del orden de cientos de $\Omega \cdot s^{-1/2}$ independientemente de la muestra y del tiempo de inmersión. Por otra parte, en todos los casos, la relación R_{ct}/σ describe valores próximos a 1, independientemente del tiempo de inmersión, hecho que indica que el mecanismo de corrosión de todas las probetas es bajo control mixto.

Tabla 9. Valores de los R_{ct} , σ y R_{ct}/σ según el tiempo de inmersión del aluminio 2024-T3 texturizadas y sin texturizar.

Muestra	Tiempo (h)	$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	$\sigma (\Omega \cdot s^{-1/2})$	R_{ct}/σ
Sin texturizar	2	1508	904	1.668
	24	2437	820	2.961
	48	1282	524	2.444
	72	2297	728	3.151
	96	1688	580	2.912
Patrones de cráteres al 5%	2	1880	967	1.943
	24	2146	660	3.250
	48	2223	733	3.030
	72	2340	975	2.399
	96	2630	650	4.043
Patrones de cráteres al 50%	2	2094	882	2.372
	24	2070	609	3.396
	48	2424	776	3.123
	72	2843	761	3.734
	96	2748	880	3.120
Patrones de surcos cruzados al 64%	2	2736	1182	2.314
	24	2110	667	3.160
	48	2304	800	2.880
	72	2587	662	3.911
	96	2813	771	3.648
Patrones de anillos concéntricos al 70%	2	2176	920	2.366
	24	2639	452	5.841
	48	2032	643	3.158
	72	1837	570	3.221
	96	2467	814	3.028

Los resultados de la espectroscopía de impedancia electroquímica revelan que la generación de patrones de texturas en la aleación de aluminio 2024-T3 no modifica el mecanismo de corrosión, el cual está bajo control mixto, independientemente de que exista o no textura en superficie.

3.2.2. Conclusiones.

Tras analizar el comportamiento electroquímico de las muestras de aluminio 2024-T3 texturizadas y sin texturizar en un medio salino de 0.06 M de NaCl, se concluye:

- Los potenciales de corrosión a circuito abierto son los mismos en la muestra sin texturizar como en las texturizadas.
- La densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión se mantiene constante para todas los tratamientos láser, únicamente los patrones de surcos cruzados al 64%, presenta una densidad de corriente límite un orden de magnitud mayor que el resto de las muestras.
- Los patrones de texturas no promueven un cambio en el mecanismo de corrosión, control mixto, sino que todas las superficies texturizadas presentan el mismo comportamiento que la muestras pulidas.
- La texturización laser de la aleación de aluminio 2024 no modifica su comportamiento frente a la corrosión en el medio evaluado.

Capítulo 6

Caracterización tribológica

En condiciones de servicio, las aleaciones metálicas están sujetas a procesos de fricción que pueden conllevar una pérdida apreciable de material. Así pues, su resistencia al desgaste será uno de los factores que determine su vida útil. En el presente capítulo se describe la evaluación tribológica de las superficies tratadas mediante TSL objeto de estudio.

Los ensayos tribológicos realizados fueron del tipo *reciprocating sliding*. Todas las superficies se han evaluado tribológicamente con lubricación de MoS₂. Las condiciones de ensayo fueron detalladas en el Capítulo 3.

6.1. RESISTENCIA AL DESGASTE DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V.

En primer lugar, se estudió la evolución del coeficiente de fricción con el tiempo de las muestras pulidas sin texturizar con y sin capa de disulfuro de molibdeno, figura 1.

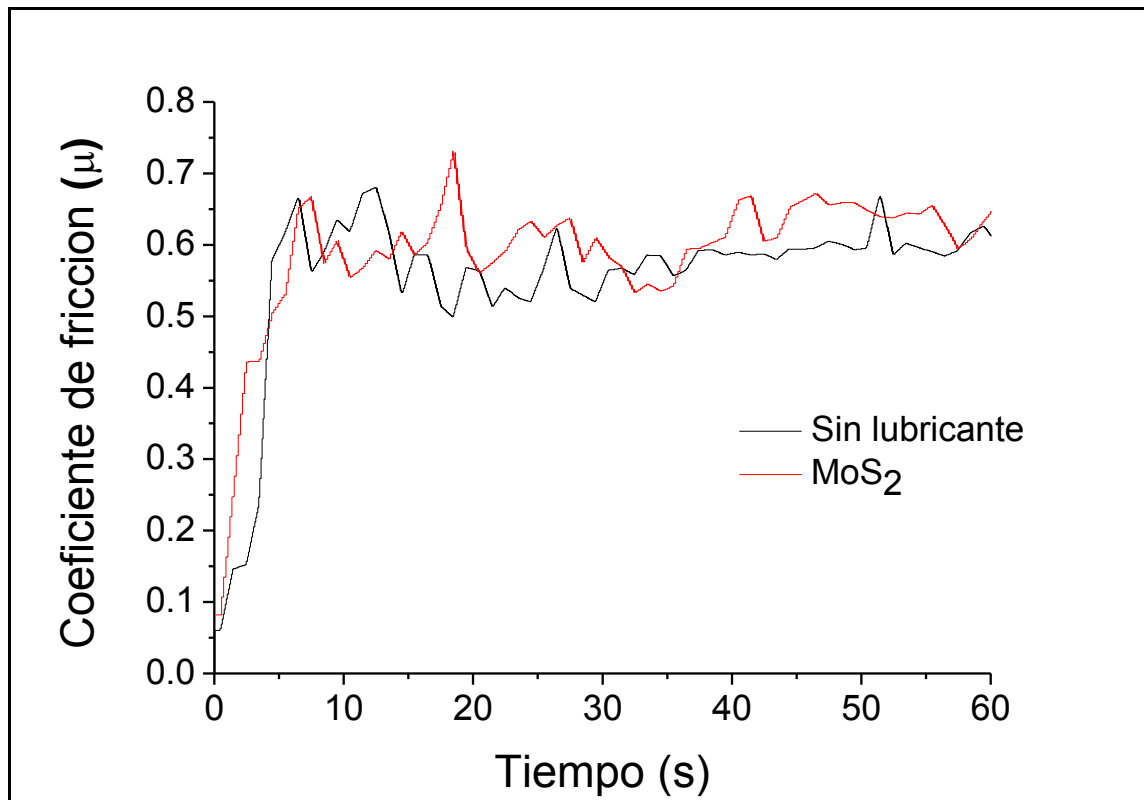


Figura 1. Evolución tribológica de las superficies pulidas de titanio con y sin lubricante.

Como puede apreciarse, en ambos casos, los coeficientes de fricción presentaban unos valores similares. A los pocos segundos de iniciar el ensayo, el coeficiente aumenta rápidamente hasta alcanzar valores de 0.6-0.7. Por tanto, parece que la capa de MoS_2 formada mediante “*cloth burnishing*” no tiene efecto lubricante sobre el material pulido. Esto se debe a la poca adherencia que presenta el lubricante sólido empleado sobre las superficies pulidas. El método de aplicación, “*cloth burnishing*”, produce capas muy poco adherentes y con una estructura formada por los cristales de Mo_2S orientados al azar, estableciéndose un débil enlace por fuerzas de *Van der Waals* entre lubricante y sustrato mediante los átomos de azufre, dado que la estructura cristalina de Mo_2S es hexagonal situándose los átomos de S en las capas más externas. La falta de un enlace fuerte facilita su eliminación, favoreciendo el contacto directo entre la superficie sin texturizar y el contracuerpo. Por consiguiente, y como ya se ha puesto de manifiesto por otros autores, el efecto de lubricación no se produce en superficies pulidas [122,123].

6.1.1. Patrones de cráteres.

En general, los patrones con texturas de cráteres con lubricación presentan unos coeficientes de fricción más bajos que las superficies pulidas durante un cierto tiempo de ensayo que es claramente función del porcentaje de superficie texturizada, figura 2.

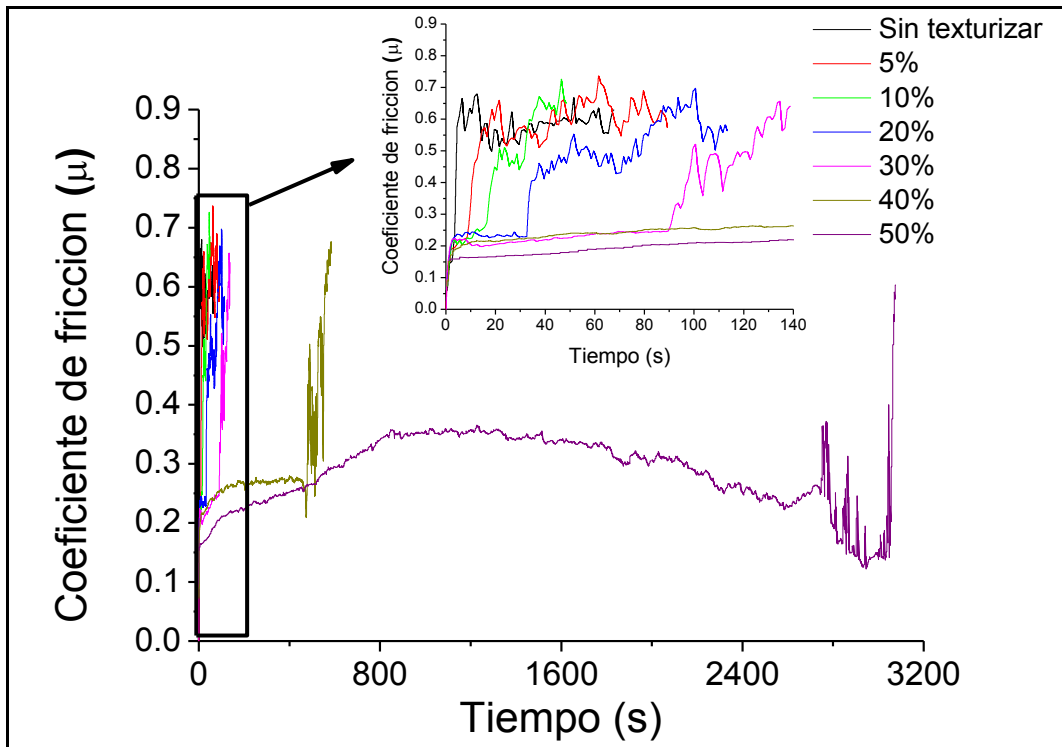


Figura 2. Curvas de fricción de los patrones de cráteres a distintas densidades de texturas.

En los patrones de cráteres realizados con la mínima densidad (5%), la evolución del COF es similar a lo encontrado para las muestras sin texturizar, con un salto brusco a tiempos de ensayo muy cortos hasta valores de 0.6-0.7. Según aumenta el porcentaje de área texturizada, este salto se va dilatando en el tiempo, con valores del coeficiente en torno a 0.2 durante unos segundos (15 s para las probetas con una densidad del 10% y 100 s para las densidades del 30%) hasta que se produce un drástico incremento a los valores correspondientes a las probetas sin texturizar, 0.6-0.7. Para densidades del 40 y 50%, se observa una disminución apreciable del coeficiente de fricción durante un tiempo significativamente mayor, de hasta 1 hora cuando el área texturizada es del 50%. Finalmente, y transcurrido ese tiempo, desaparece el efecto del lubricante sólido. En la figura 3 se presenta una gráfica con la duración del efecto lubricante para cada una de las densidades de área texturizada.

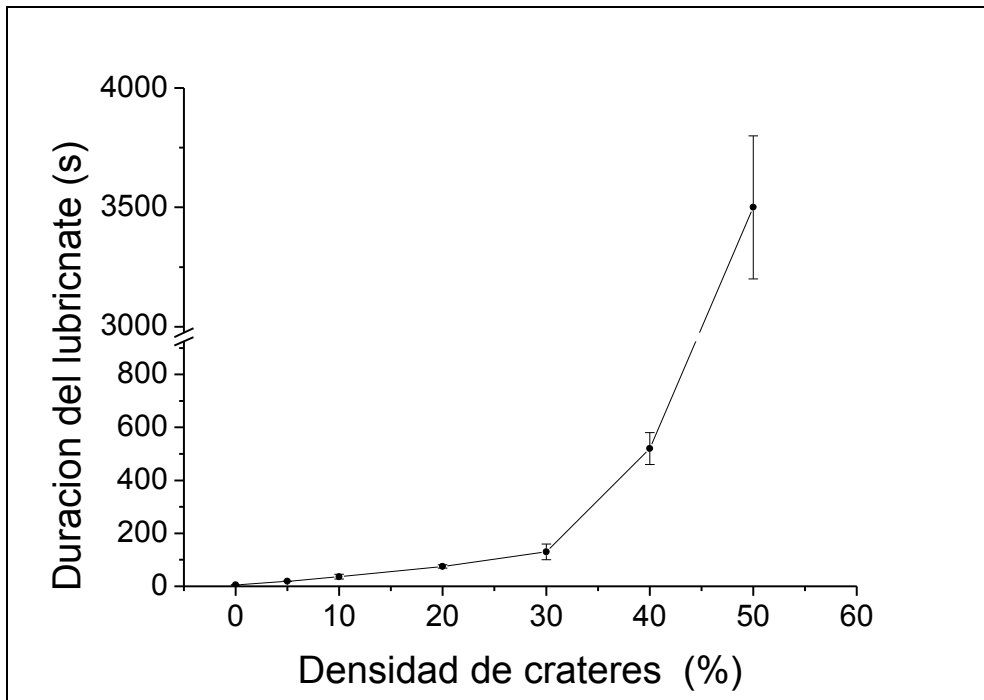


Figura 3. Duración del lubricante en función de la densidad de cráteres.

Tras el fallo de la capa de lubricante, en las superficies de titanio se observa un surco de desgaste en el que todavía pueden apreciarse restos del lubricante, figura 4. La bola también muestra un desgaste apreciable y presencia de lubricante adherido en el área de contacto, figura 4 e.

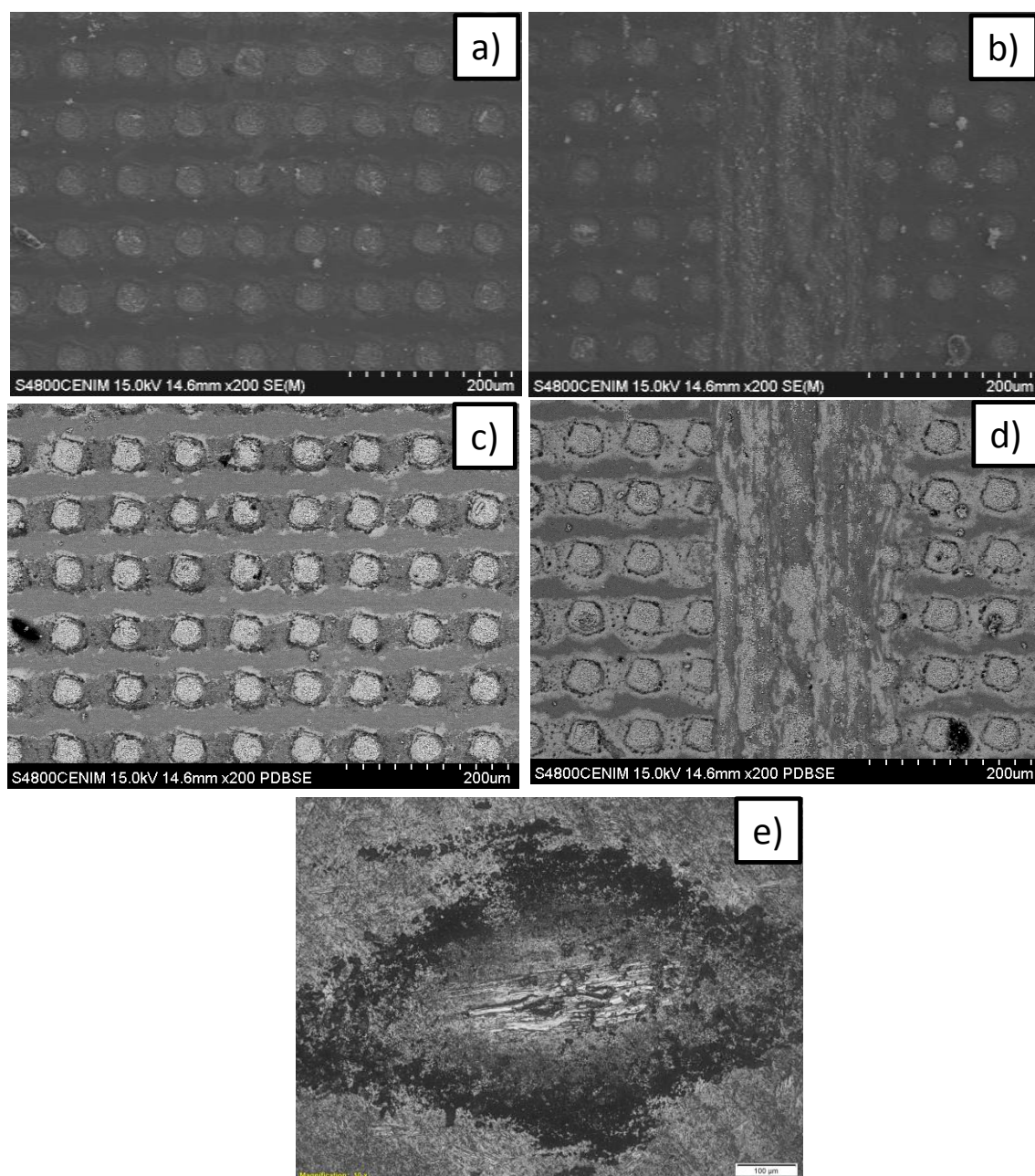


Figura 4. Imágenes de SEM con electrones secundarios a-b) y con electrones retrodispersados c-d) de los patrones de cráteres al 40% a y d) antes y b y d) después de ser ensayadas, además de la e) Micrografía óptica del surco de desgaste generado en la bola.

En la tabla 1 se muestran los análisis EDS en distintas zonas de la superficie antes del ensayo y en el surco de desgaste. En el interior del cráter sin ensayar se detectan concentraciones de Mo y S mayores que en las zonas no tratadas por el láser, lo que indica que en los cráteres se acumula una mayor cantidad de lubricante, mientras que en las superficies no texturizadas entre cráteres, apenas existe lubricante.

Tabla 1. Composición química en porcentaje atómico de los patrones de cráteres antes y después de ser ensayados.

Zonas	Ti (%)	Al (%)	V (%)	O (%)	S (%)	Mo (%)
Muestras sin ensayar						
Entre cráteres	75.64	5.93	3.09	3.38	7.67	4.28
Cráter	48.92	2.26	2.67	-	31.65	14.50
Muestra ensayada						
Entre cráteres	65.14	6.90	2.98	17.40	5.41	2.18
Surco de desgaste	37.91	1.78	1.64	17.33	28.86	12.48

Por tanto, el lubricante se deposita mayoritariamente en el interior de los cráteres durante su aplicación. La morfología de los cráteres permite que actúen como reservorio del lubricante pudiéndose liberar de manera continua durante el ensayo disminuyendo el coeficiente de fricción entre los cuerpos [56, 124].

En superficies con bajas densidades de cráteres, la cantidad de lubricante parece ser insuficiente para conservar una capa de lubricación durante más de unos pocos segundos. Sin embargo, según aumenta la densidad de cráteres (lo que conlleva una disminución de la distancia entre los mismos) y por tanto, de la cantidad de disulfuro disponible, la duración de la permanencia del lubricante entre los cuerpos aumenta. Cabe destacar que en todo caso, incluso para la mayor densidad de cráteres llega un momento en que se pierde el efecto lubricante. Hu y colaboradores [56] encontraron resultados similares para patrones de cráteres generados con un láser de Nd:YAG en Ti6Al4V y lubricados con MoS₂, que fue aplicado mediante “*cloth burnishing*”. No obstante, estos autores observaron que existía una disminución apreciable del coeficiente de fricción a partir de superficies texturizadas con densidades del 23%, siendo esta disminución mayor al aumentar la densidad de cráteres. En este trabajo, se observó una duración del efecto del lubricante para los patrones de cráteres al 40 % mayor de 9 horas. La diferencia existente entre los resultados mostrados por Hu y colaboradores con los presentados en esta Tesis Doctoral para patrones de cráteres con las mismas densidades, está relacionada con el mayor tamaño de los cráteres generados por Hu, de unos 150 μm de diámetro.

La capa de lubricante soporta toda la fricción y reduce el desgaste que se produce durante el ensayo porque se interpone en el contacto entre el contracuerpo y la superficie texturizada. Sin embargo, cuando la capa de lubricante no es continua y las

superficies de la bola y la probeta entran en contacto directo, puede comenzar a producirse un surco de desgaste en ambas superficies. De acuerdo a la literatura [56], la mayor densidad de cráteres hace que exista más lubricante para poder formar una capa continua y más gruesa entre cráteres y además la distancia entre cráter y cráter a cubrir por el lubricante que se aporta desde los cráteres es menor.

Al someter a las muestras a condiciones de desgaste, la superficie no texturizada poco puede hacer para retener el lubricante, mientras que en las cavidades texturizadas, parte del lubricante depositado inicialmente queda resguardado en el interior de la textura [56, 124]. Así pues, los cráteres, también tras el ensayo, tienen mayor cantidad de disulfuro de molibdeno que las superficies pulidas entre ellos, tabla 1. Por otro lado, los análisis EDS de las superficies ensayadas también revelan la presencia de oxígeno tanto en el interior de los cráteres como en las zonas sin texturizar lo que podría estar asociado a la degradación del lubricante sólido en forma de óxidos. En este sentido, en [57] se indica que tras ensayos de desgaste en atmósfera de aire, el MoS_2 se oxida parcialmente formando MoO_3 , lo que degrada la capa de lubricante.

6.1.2. Patrones de surcos cruzados.

En la figura 5 se muestra la evolución del coeficiente de fricción con el tiempo de superficies texturizadas con patrones de surcos cruzados con distintas densidades por unidad de área.

Los patrones con la menor densidad de surcos (18%) presentan una evolución del COF parecida a lo observado para las muestras pulidas, aunque los valores alcanzados de COF son más altos, de 0.7-1.0. A medida que se aumenta la densidad de área texturizada, el COF se mantiene en valores en torno a 0.2 durante más tiempo hasta que se produce un salto brusco a valores de 0.7-1.0.

En la figura 6 se resumen los tiempos de duración del efecto lubricante para las diferentes densidades de área tratada y condiciones de ensayo.

En el caso de los patrones con una densidad del 40 %, se observa que el tiempo en el que se produce el salto depende del ángulo de intersección de los surcos y de la

dirección de deslizamiento empleada (en la diagonal mayor o menor de los diamantes que forman los surcos cruzados).

Cuando la dirección de deslizamiento coincide con la diagonal menor del diamante, en los patrones con una densidad del 40%, el salto se produce a tiempos superiores a los 10800 s para un ángulo de intersección de 60° y a 4000 s aproximadamente para el ángulo 45°. Sin embargo, cuando el contracuerpo se desliza en la dirección de la diagonal mayor del diamante, el salto se produce a tiempos significativamente más cortos, 300 s para 60° y a 120 s para 45°.

En el caso de los patrones con la mayor densidad texturizada (64 %) se observa que la lubricación efectiva (tiempo en los que el COF se mantiene en valores bajos, ~ 0,2) es mayor que en el caso del 40% y depende únicamente del ángulo de intersección y no de la dirección de deslizamiento. Este salto ocurre a más de 32400 s de ensayo para 60° de ángulo de intersección y a unos 14400 s para 45°.

Los resultados encontrados indican que al igual que en los patrones de cráteres, en los patrones de surcos cruzados se observa que la evolución del coeficiente de fricción varía según la densidad por unidad de área texturizada. A mayor área texturizada, mayor es el tiempo de lubricación efectiva. Esto, igual que se ha comentado en el caso de los cráteres, está relacionado con la mayor cantidad de lubricante almacenado en la textura. Wu y col. [125] observaron la misma dependencia del efecto del MoS₂ con la densidad de surcos por unidad de área para un composite de WC/Co texturizado mediante un láser de nanosegundos.

Por otro lado, los resultados revelan que los patrones de surcos cruzados con una densidad del 40% presentan una evolución del coeficiente de fricción con el tiempo de ensayo anisotrópica con la dirección de deslizamiento del contracuerpo. El tiempo de lubricación efectiva es mayor cuando la dirección de deslizamiento coincide con la dirección de la diagonal menor del diamante. Además, el efecto lubricante se mantiene durante más tiempo para surcos con un ángulo de intersección de 60 ° que para 45°. No obstante, el efecto del ángulo de intersección de los surcos en el tiempo de lubricación efectiva es más acusado en el caso de la mayor densidad de texturas estudiada (64 %), donde el tiempo de lubricación efectiva es más del doble para un ángulo de intersección es de 60° que para uno de 45°.

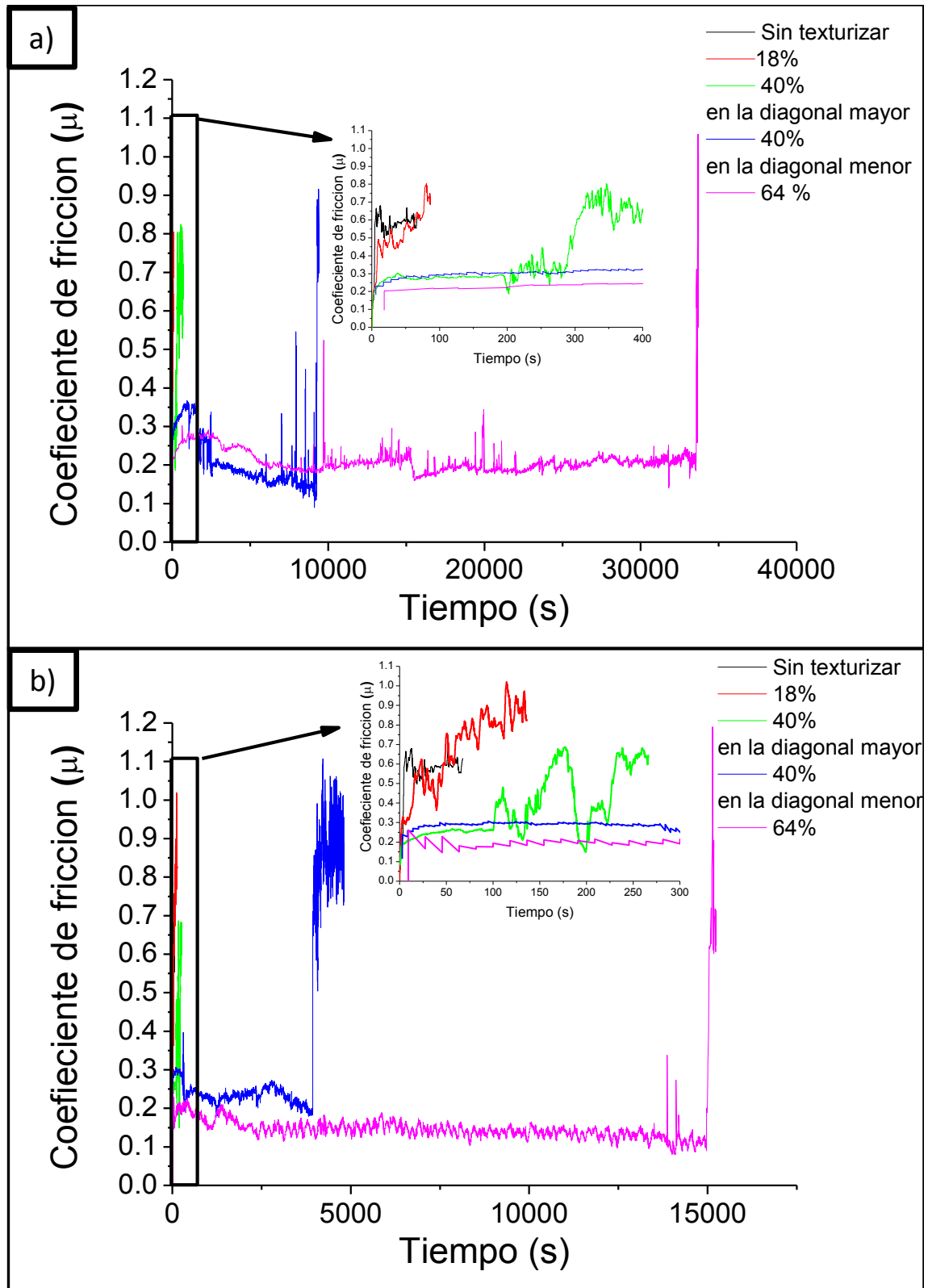


Figura 5. Curvas de fricción de los patrones de surcos cruzados a distintas densidades de texturas y con ángulos de intersección de a) 60° y b) 45° .

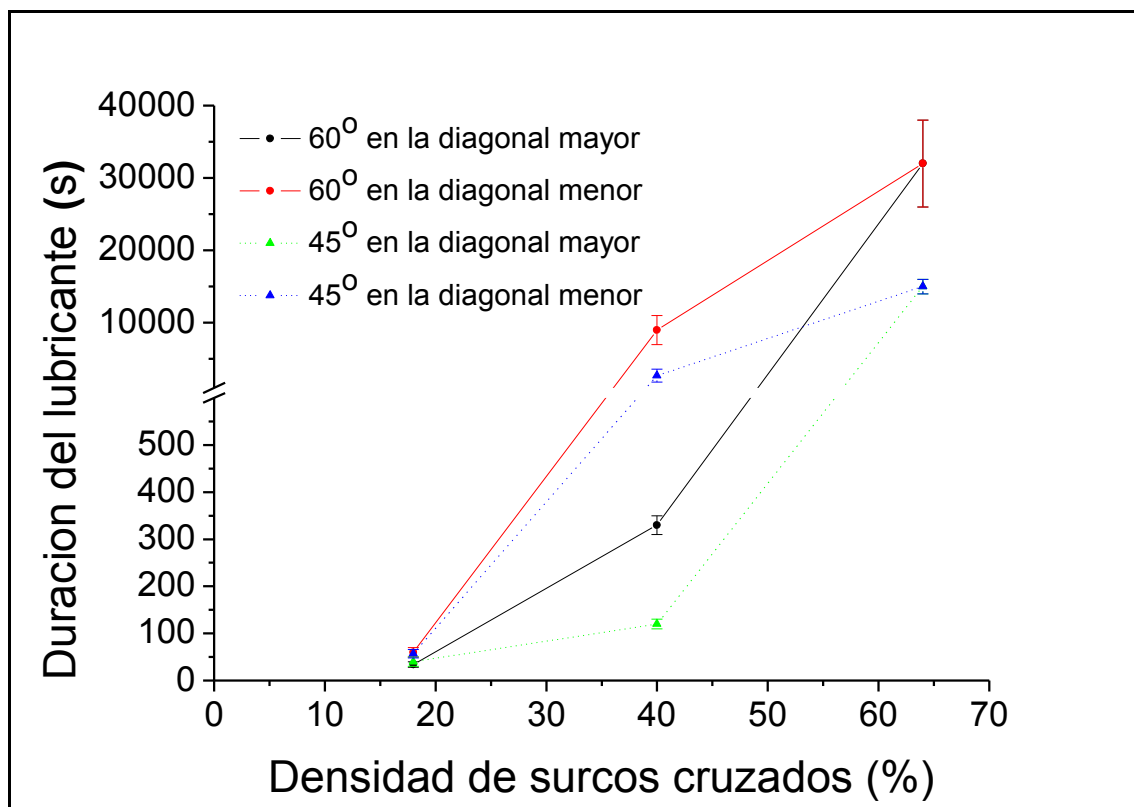


Figura 6. Duración del lubricante de los patrones de surcos cruzados a diferentes ángulos de intersección en función de la densidad de texturas.

Un factor a tener en cuenta para poder explicar el tiempo de lubricación efectiva es la distancia entre surcos en la dirección de deslizamiento. Es decir, la distancia que debe cubrir el lubricante que sale desde el surco hasta el siguiente surco. Esto puede determinar si la bola desliza sobre una capa continua de disulfuro de molibdeno o no. La carga aplicada en estos ensayos produce un diámetro del contacto inicial de la bola sobre la superficie texturizada de 60 μm . Este diámetro es tan pequeño que es incapaz de cubrir toda la superficie entre los surcos de los patrones de densidades bajas y medias. El número de surcos que atraviesa la bola durante el recorrido del ensayo es menor en la dirección de la diagonal mayor que en la diagonal menor por su mayor distancia entre texturas. Los valores de las distancias de las diagonales se mostraron en el capítulo 4.

Después de perderse todo el lubricante que existe entre la muestra y la bola, empieza el desgaste de ambas superficies, que da lugar a la formación del surco de desgaste cubierto de lubricante, figura 7. El aspecto de los surcos de desgaste era similar

para todas las densidades de texturas, direcciones de deslizamiento y ángulos de intersección.

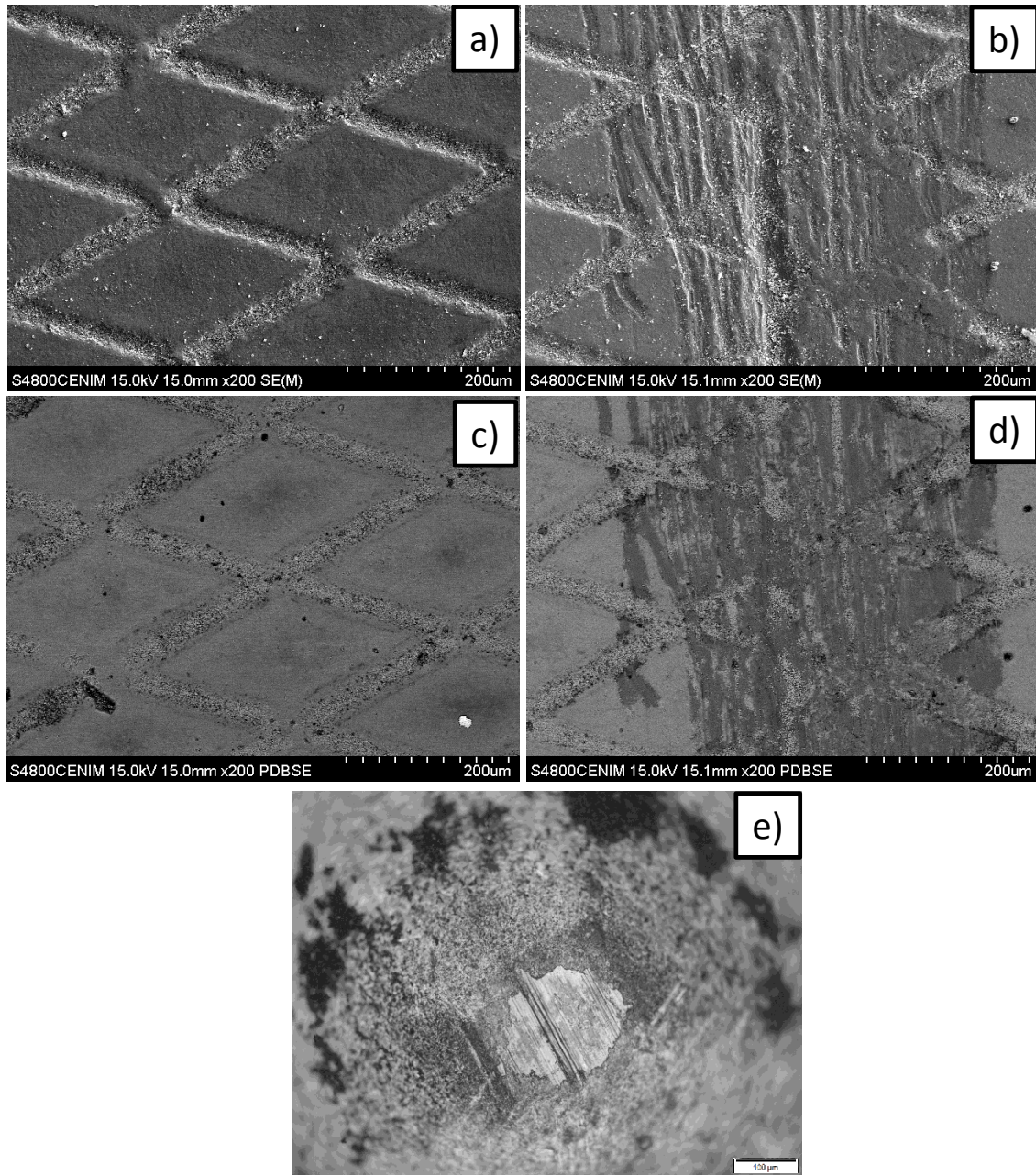


Figura 7. Imágenes de SEM con electrones secundarios a-b) y con electrones retrodispersados c-d) de los patrones de surcos cruzados al 40% y 60° a y d) antes y b y d) después de ser ensayadas, además de la e) Micrografía óptica del surco de desgaste generado en la bola.

El lubricante soportaba toda la fricción generada durante el ensayo debido a que separa al par de fricción. Sin embargo, cuando se pierde suficiente cantidad de lubricante, ambos metales entran en contacto y comienza el desgaste abrasivo de los metales. Al igual que en los cráteres, parte del lubricante se adhiere a la superficie de la

bola por su rugosidad, figura 7e. Este hecho facilita el esparcimiento del lubricante sobre la superficie ensayada, mientras que la presión ejercida por la bola sobre el lubricante, posibilita su adhesión en las zonas pulidas [126].

Al igual que en la superficies texturizadas con cráteres, los análisis de EDS de las superficies texturizadas antes y después de ser ensayadas exhiben diferente composición. Asimismo, se ve que la composición en superficie de los surcos es diferente a de las zonas entre texturas, tabla 2.

Tabla 2. Composición química en porcentaje atómico de los patrones de surcos antes y después de ser ensayados.

Zonas	Ti (%)	Al (%)	V (%)	O (%)	S (%)	Mo (%)
Sin ensayar						
Entre surcos	69.97	6.40	2.87	12.38	5.63	2.74
Surcos	25.81	1.31	1.64	-	49.34	21.90
Ensayada						
Entre surcos	46.34	3.94	2.04	34.84	8.93	3.91
Surco de desgaste	38.67	3.50	1.60	33.05	15.91	7.27

Como se observó ya en los cráteres, el interior de los surcos tiene más disulfuro de molibdeno que las superficies entre surcos y durante el ensayo se ha producido una degradación del disulfuro de molibdeno por su oxidación parcial a MoO_3 .

6.1.3. Patrones de anillos concéntricos.

Como en las otras superficies texturizadas descritas anteriormente, los patrones de anillos concéntricos con lubricación exhiben curvas de fricción distintas a las superficies sin texturizar. Además, como se ve en la figura 8, el coeficiente de fricción es función de la densidad de anillos por unidad de área.

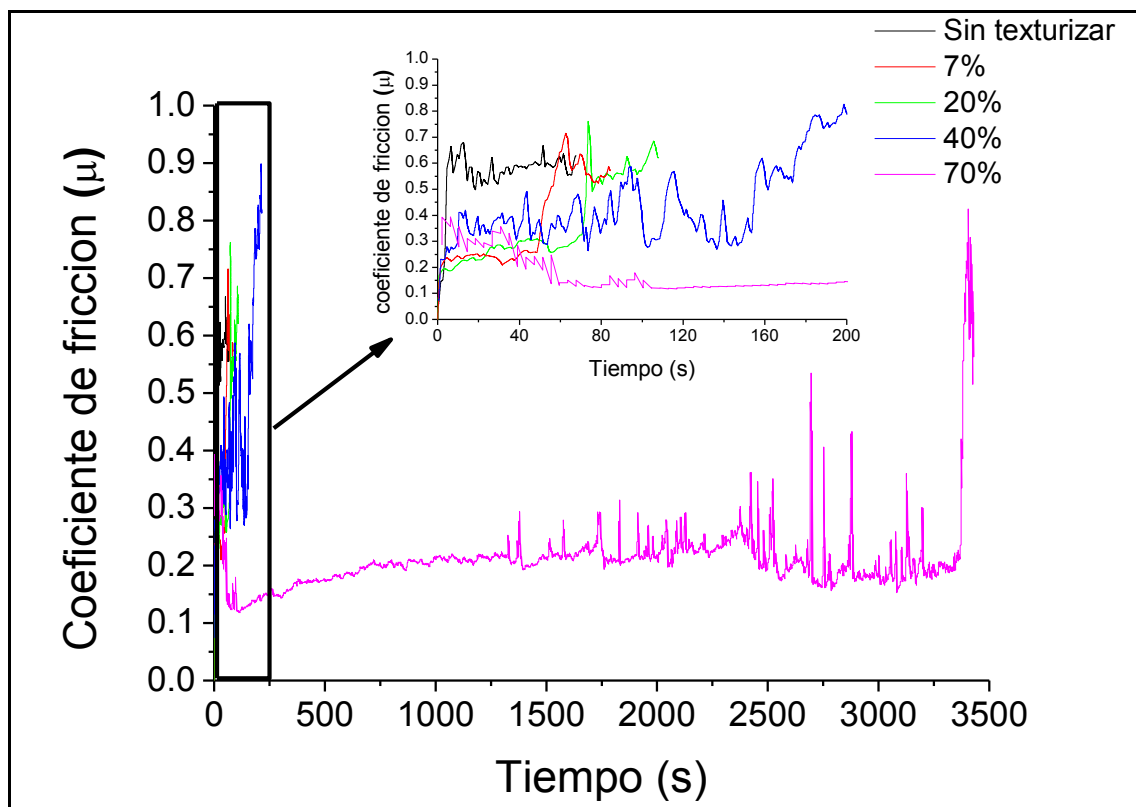


Figura 8. Curvas de fricción de los patrones de anillos concéntricos a distintas densidades de texturas.

En la mayoría de los patrones de anillos concéntricos, el coeficiente se mantiene en un valor comprendido entre 0.2 y 0.3 durante un tiempo (45 s para las superficies texturizadas al 7%, 70 s para los patrones al 20% y 160 s para las superficies texturizadas al 40%) hasta que se produce un rápido aumento del COF a valores de 0.6-0.8. Únicamente los patrones de anillos concéntricos de densidad mayor (70%) muestran un coeficiente de 0.2 durante periodos más largos de tiempo, de aproximadamente 1 hora, figura 9.

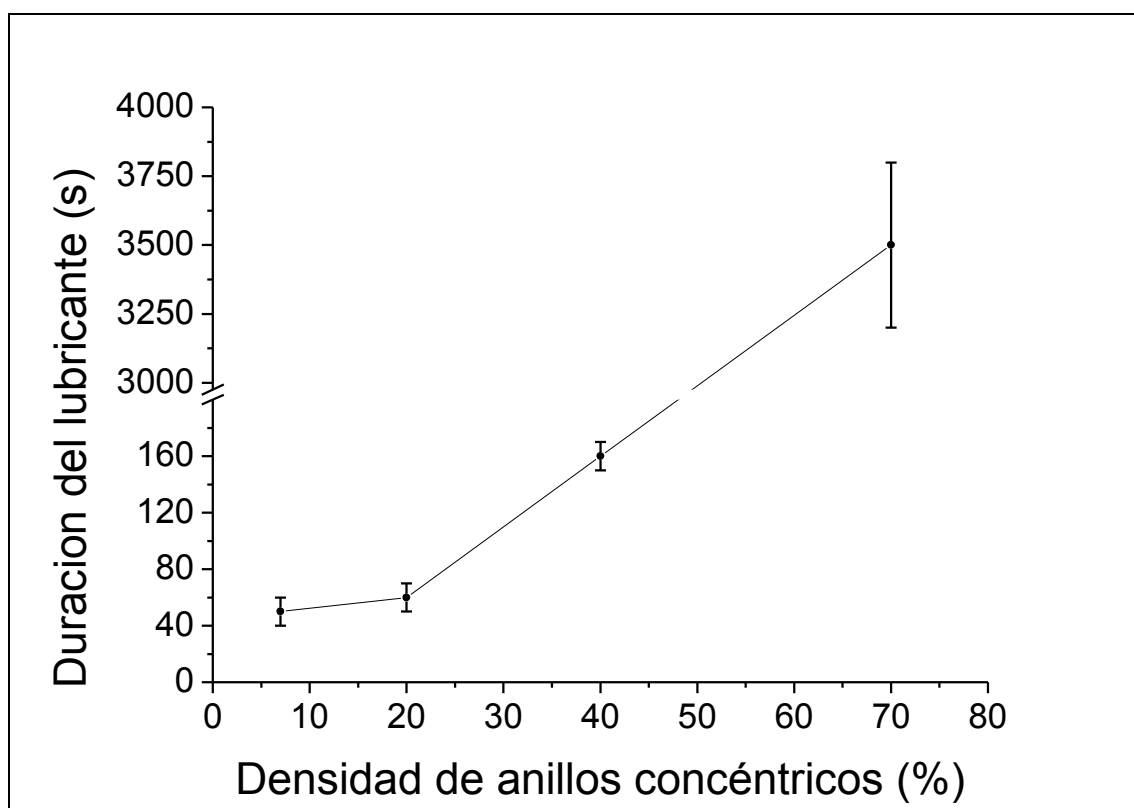


Figura 9. Duración del lubricante en función de la densidad de anillos concéntricos.

Al igual que sucedía en las otras texturas, el lubricante se acumula en el interior de los anillos concéntricos. Al someter las superficies texturizadas a condiciones de desgaste, el MoS_2 empieza a ser liberado de las cavidades por la acción del contra cuerpo, y por tanto, produciéndose el efecto de lubricación. Como es obvio, dicho efecto aumenta cuando la cantidad de lubricante almacenado en el patrón de texturas es mayor.

En los patrones con bajas densidades de anillos concéntricos por unidad de área, la cantidad de MoS_2 introducido en las texturas es insuficiente para conservar una capa duradera de lubricación. No obstante, cuando la densidad de texturas es alta, se produce un efecto de arrastre del lubricante acumulado en los anillos concéntricos por el contra cuerpo. El MoS_2 se adhiere en las superficies de los cuerpos que forman el par de fricción, incluso en las zonas no texturizadas. Segu y colaboradores [127] encontraron que el salto del coeficiente de fricción de la superficie de acero texturizada y lubricada se prolonga según aumenta la densidad de textura.

Como se puede observar en la figura 10, tanto la bola como las superficies texturizadas presentan un surco de desgaste cubierto de lubricante.

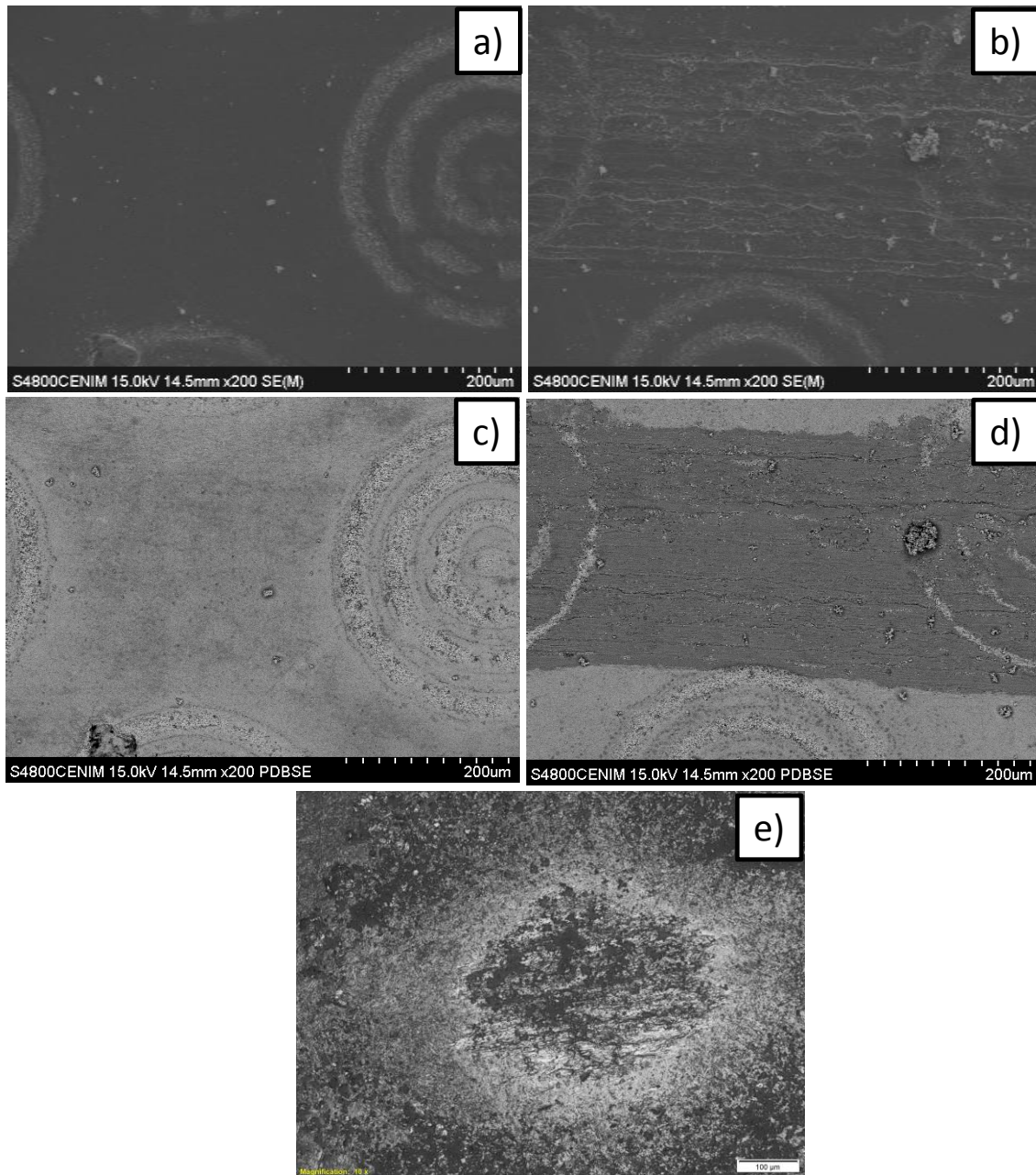


Figura 10. Imágenes de SEM con electrones secundarios a-b) y con electrones retrodispersados c-d) de los patrones de anillos concéntricos al 40% a y d) antes y b y d) después de ser ensayadas, además de la e) Micrografía óptica del surco de desgaste generado en la bola.

Todo el desgaste producido durante el ensayo es absorbido por la capa de lubricante hasta que falla, momento tras el cual, comienza el desgaste de los cuerpos que conforman el par de fricción.

Los análisis de EDS, tabla 3, corroboran la mayor presencia de disulfuro de molibdeno en el interior de los anillos que en las superficies que hay entre ellos. Por otro lado, la presencia de oxígeno en las superficies ensayadas revela la degradación del lubricante.

Tabla 3. Composición química en porcentaje atómico de los patrones de anillos concéntricos antes y después de ser ensayados.

Zonas	Ti (%)	Al (%)	V (%)	O (%)	S (%)	Mo (%)
Muestras sin ensayar						
Entre anillos concéntricos	59.24	5.18	2.50	13.12	5.83	14.13
Anillos concéntricos	11.44	2.32	1.03	-	59.03	26.17
Muestra ensayada						
Entre anillos concéntricos	63.66	3.65	2.45	18.78	5.95	3.05
Surco de desgaste	40.59	3.79	2.33	17.04	12.20	24.05

6.1.4. Patrones al 40% de densidad de texturas.

Como se ve en las curvas de fricción de los patrones al 40% de densidad, figura 11, la clase de textura que conforma al patrón es un factor influyente en la evolución del coeficiente de fricción con el tiempo.

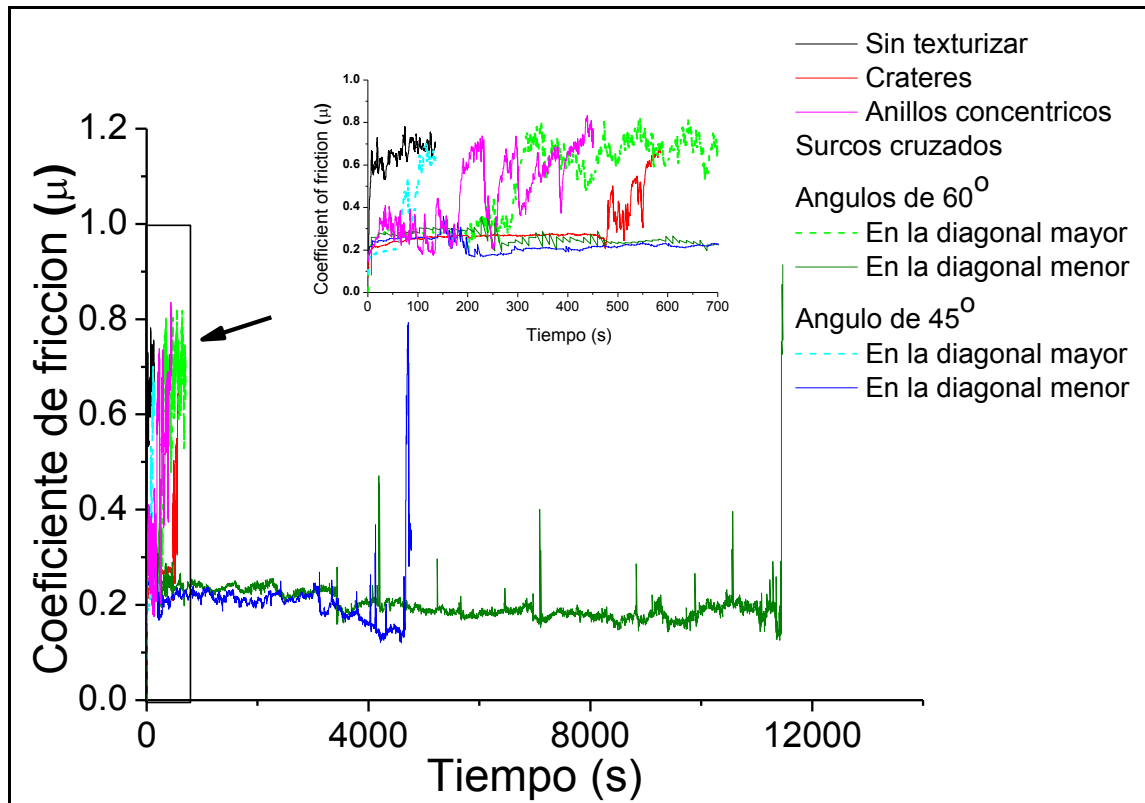


Figura 11. Curvas de fricción de los patrones constituidos por texturas de distintas clases pero con la misma densidad de texturas, 40%.

En la figura 12 se presenta la duración de la lubricación efectiva para cada uno de los patrones ensayados.

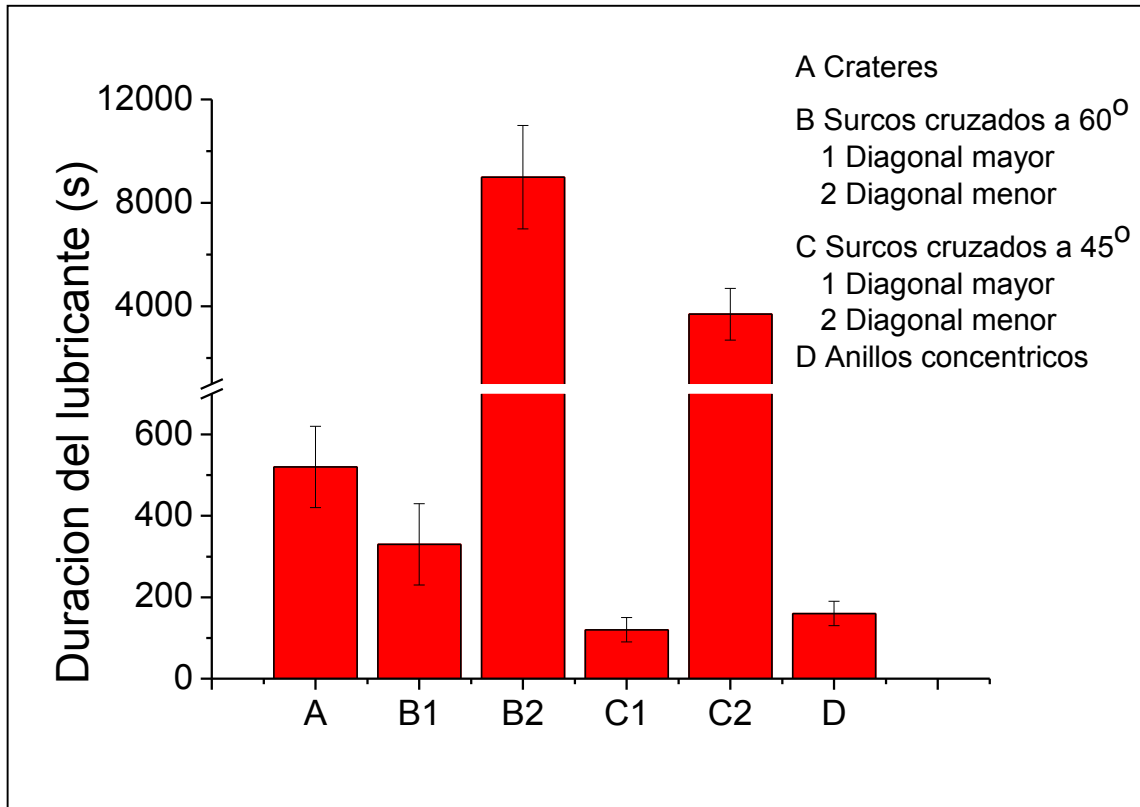


Figura 12. Comparativa de la duración del lubricante de los distintos patrones al 40% de densidad de texturas.

Como hemos visto el disulfuro de molibdeno depositado se acumula en el interior de las cavidades texturizadas. Durante los ensayos de “*sliding reciprocating*” el disulfuro de molibdeno es liberado de la textura hacia la superficie por la acción del contra cuerpo, generándose así el efecto de lubricación. El rango de salida del MoS_2 en el interior de las texturas es limitado a regiones colindantes a la textura. Esto produce que las zonas alejadas de las texturas presenten capas finas, donde el lubricante se pierde fácilmente por efecto de la fricción. Evidentemente, la cantidad de lubricante en estas zonas es menor cuanto mayor es el área de estas zonas no texturizadas [56, 124, 125, 127]. Una vez perdido el lubricante entre la bola y la probeta, aunque sea en una pequeña zona, el MoS_2 pierde toda función de lubricación. Así pues, las superficies texturizadas con amplias áreas sin tratar entre texturas tienen menor duración del lubricante.

La bola esparce el lubricante de la textura sobre la superficie ensayada debido a que parte del disulfuro de molibdeno de la cavidad texturizada se adhiere a la superficie de la misma. Así pues, para las mismas densidades de texturas, los patrones de texturas continuas tienen mayor duración del efecto del lubricante que las superficies con

texturas discontinuas. Además, los patrones de surcos cruzados pueden almacenar mayor cantidad de lubricante que las demás texturas ya que en las zonas de intersección al ser más profundas que el resto del surco se puede almacenar mayor concentración de lubricante. Ambos hechos explican que los patrones de surcos cruzados ensayados en la diagonal menor de diamante presentan los mejores resultados tribológicos, figura 12.

6.2. RESISTENCIA AL DESGASTE DE LA ALEACIÓN ALUMINIO 2024-T3.

Con el objetivo de analizar el efecto del proceso de texturización por láser en el coeficiente de fricción de la aleación de aluminio se procedió, en primer lugar, a estudiar la evolución del coeficiente de fricción con el tiempo de las probetas sin texturizar con y sin una capa de MoS_2 , figura 13.

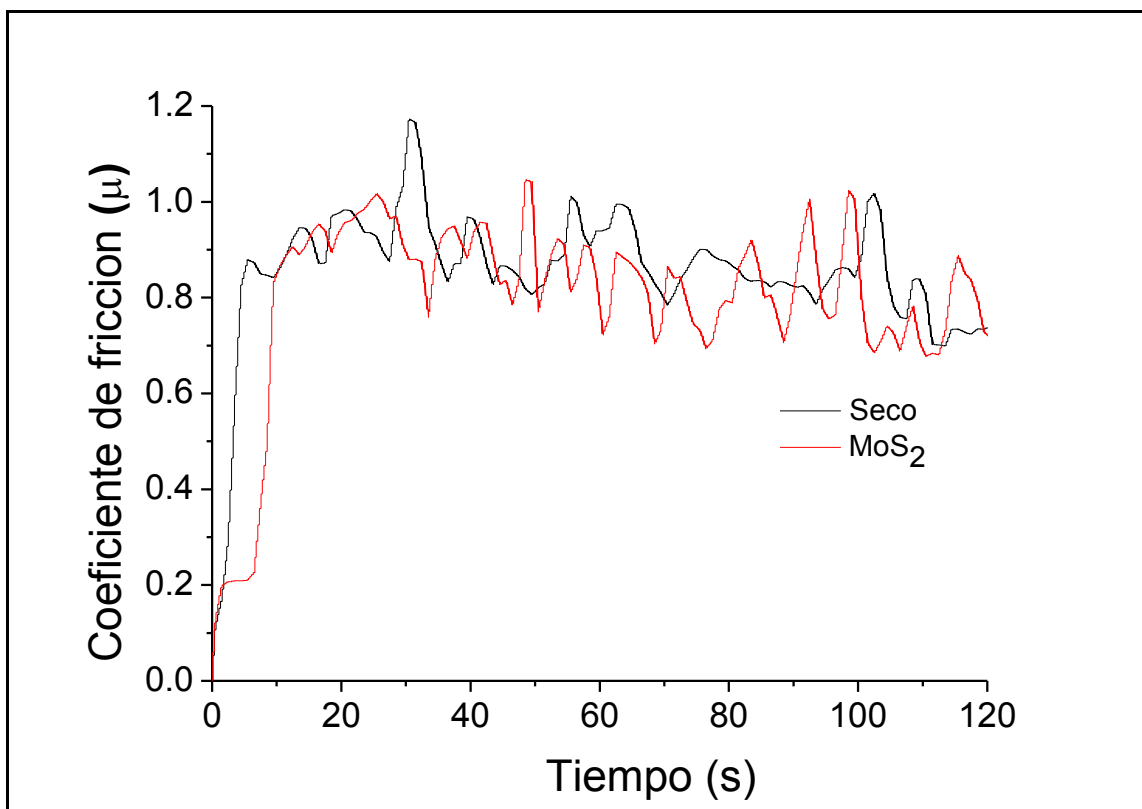


Figura 13. Evolución tribológica de las superficies pulidas de aluminio con y sin lubricante.

Como se observó también en los ensayos sobre Ti6Al4V, los coeficientes de fricción de las superficies pulidas de 2024-T3 con y sin lubricante, mostraban valores parecidos. A los primeros segundos de ensayo, el coeficiente crece rápidamente hasta valores de 0.8-0.9. Por consiguiente, se aprecia que el disulfuro de molibdeno depositado mediante la técnica de “*cloth burnishing*” no tiene un efecto lubricante apreciable sobre el metal pulido.

6.2.1. Patrones de cráteres.

En general, los patrones de cráteres con MoS₂ exhiben unos coeficientes de fricción menores que las superficies sin texturizar aunque, como se aprecia en la figura 14, esta disminución del coeficiente depende de la densidad de cráteres.

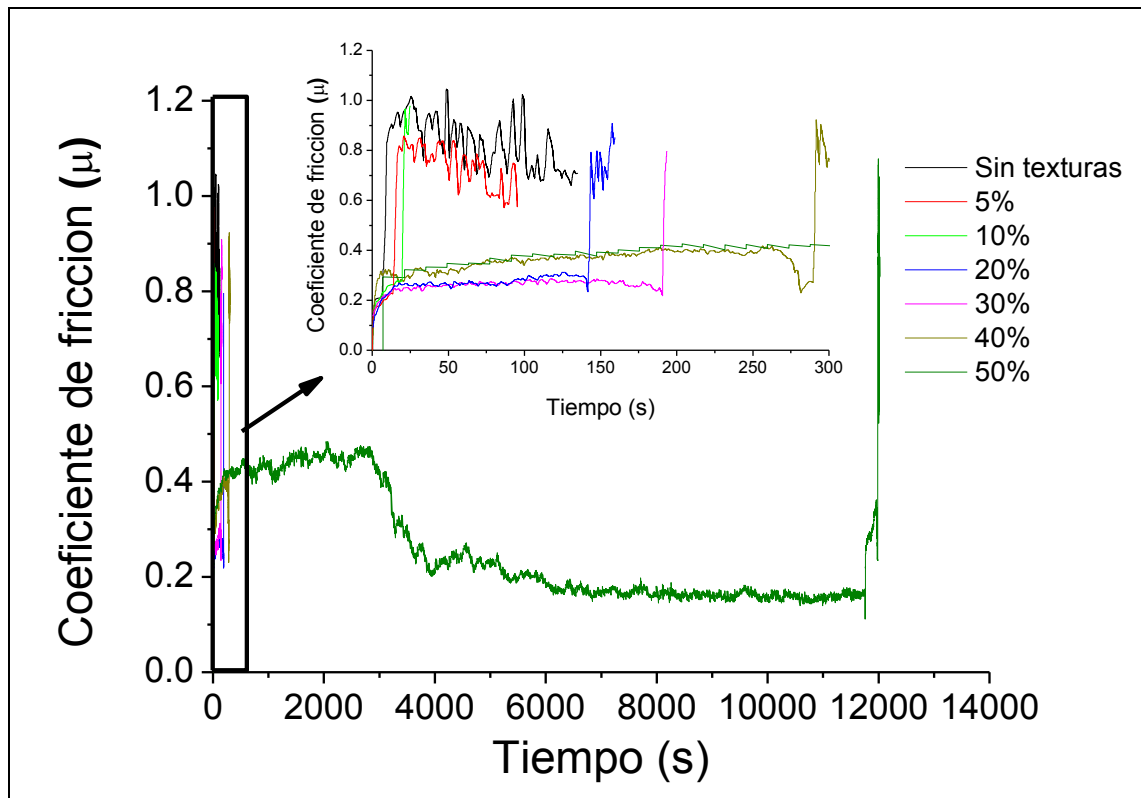


Figura 14. Curvas de fricción de los patrones de cráteres a distintas densidades de texturas.

En los patrones de cráteres diseñados con las densidades más bajas (5% y 10%), la evolución del coeficiente es parecido a lo hallado para las probetas sin texturizar, con un rápido aumento inicial hasta valores de 0.8-0.9. Según incrementa el porcentaje de área texturizada, este salto se va retrasando en el tiempo, con valores del coeficiente comprendidos entre 0.2-0.3 durante unos cuantos segundos (140 s para las muestras con una densidad del 20% y 190 s para las densidades del 30%) hasta que se procude un rápido incremento a los valores similares a las probetas pulidas, 0.8-0.9. En los patrones con densidades del 40 y 50%, se ve una reducción apreciable del coeficiente de fricción durante un tiempo significativamente mayor, llegando a ser incluso a ser de 3 horas y media para el área texturizada al 50%, figura 15.

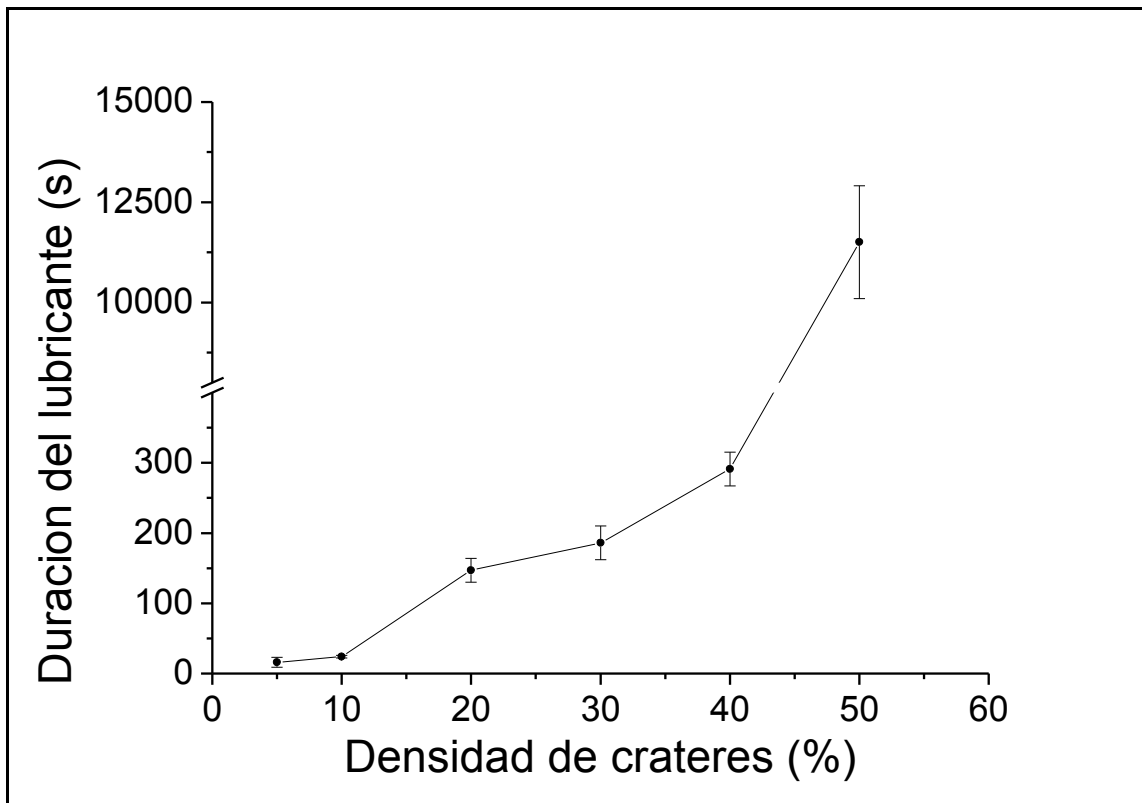


Figura 15. Duración del lubricante en función de la densidad de cráteres.

Al igual que se ha descrito anteriormente, el lubricante se acumula dentro de los cráteres. Al someter las superficies texturizadas a condiciones de desgaste, el lubricante se comienza a liberar por el efecto del contra cuerpo o bola, generándose el efecto de lubricación. Dicho efecto aumenta cuando la cantidad de lubricante retenido por los cráteres incrementa. Asimismo, la geometría de los cráteres facilita que actúen como reservorio del lubricante, expulsándose de forma continua durante el ensayo por la

presión producida por el par de fricción. Resultados muy similares fueron obtenidos por Hu y col. [58] al combinar el mismo lubricante con patrones de cráteres en la superficie de una aleación Al-Si. En los patrones con bajas densidades de cráteres, el lubricante en el interior de las cavidades era insuficiente para mantener una capa constante de lubricación.

Tras el fallo del lubricante se observa, en las superficies de los patrones y de la bola, un surco de desgaste cubierto de lubricante, figura 16.

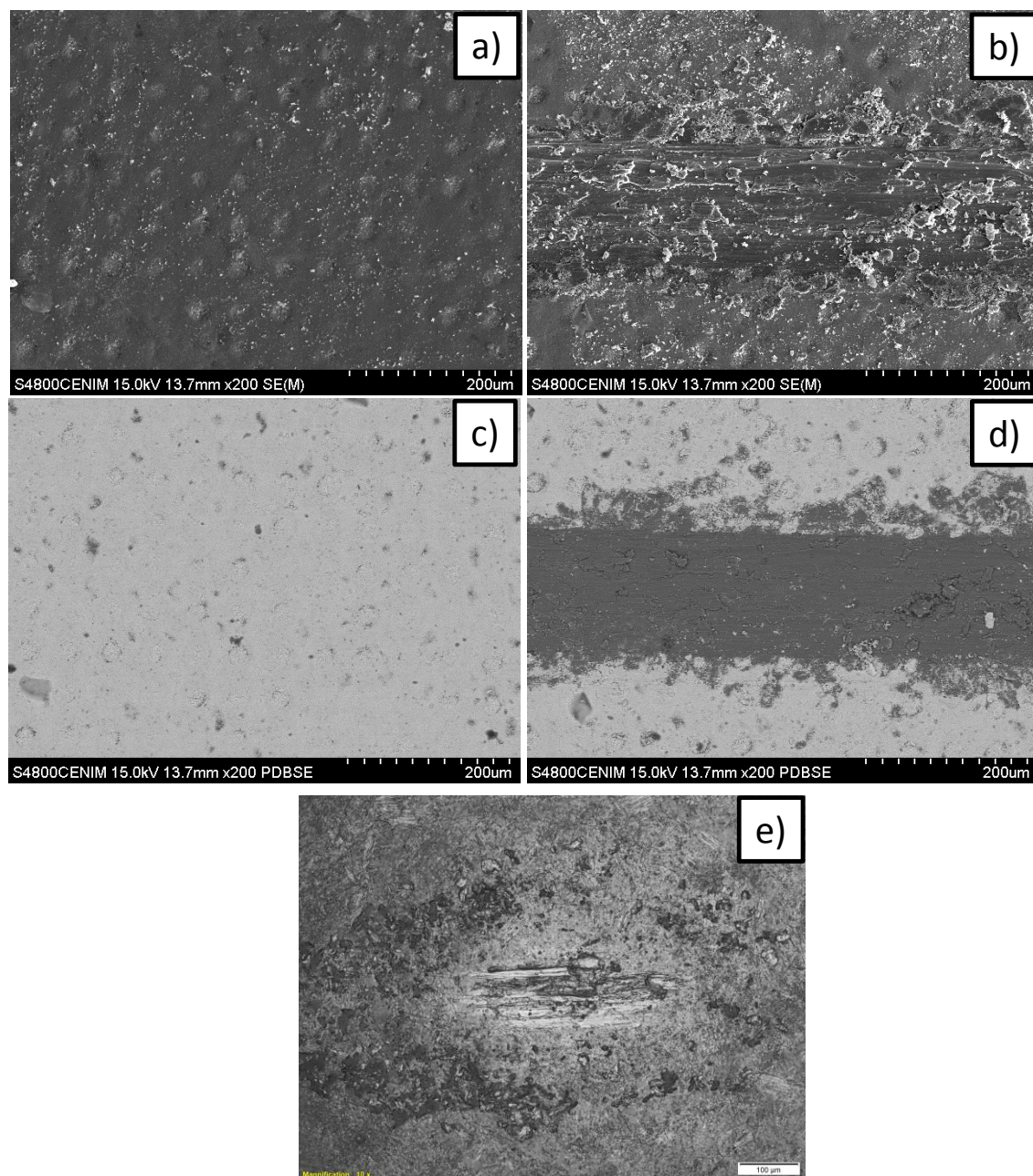


Figura 16. Imágenes de SEM con electrones secundarios a-b) y con electrones retrodispersados c-d) de los patrones de cráteres al 40% a y d) antes y b y d) después de

ser ensayadas, además de la e) Micrografía óptica del surco de desgaste generado en la bola.

En los análisis de EDS todos los patrones de cráteres exhiben una composición diferente antes y después de ser ensayados, que además depende de la zona analizada, tabla 4. Se confirma lo observado en la aleación de titanio, es decir, mayor presencia de lubricante en el interior de la textura que entre las zonas sin texturizar. Además, y como se observó también en los ensayos sobre Ti6Al4V, el disulfuro de molibdeno se degrada durante el ensayo oxidándose parcialmente a MoO₃.

Tabla 4. Composición química en porcentaje atómico de los patrones de cráteres antes y después de ser ensayados.

Zonas	Al (%)	Cu (%)	Mg (%)	S (%)	Mo (%)	O (%)
Muestras sin ensayar						
Entre cráteres	57.01	1.87	0.46	27.75	12.92	-
Cráter	11.59	0.80	0.11	60.27	27.23	-
Muestra ensayada						
Entre cráteres	88.71	2.10	1.33	3.01	1.31	3.55
Surco de desgaste	39.33	1.10	0.71	33.27	16.66	8.93

6.2.2. Patrones de surcos cruzados.

Al igual que en las otras superficies texturizadas, en los patrones de surcos cruzados, la evolución del coeficiente en función del tiempo también varía según la densidad de texturas, figura 17.

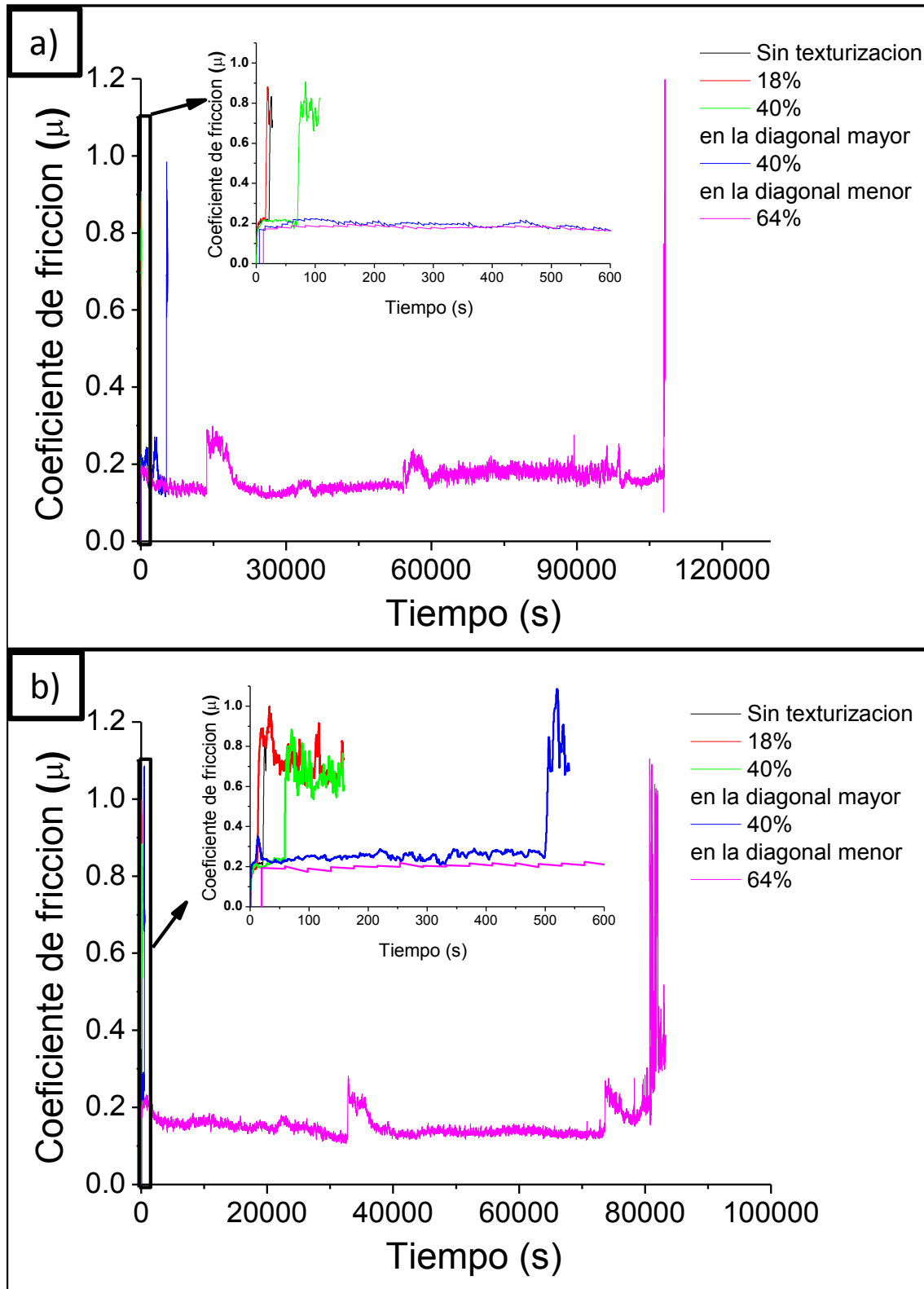


Figura 17. Curvas de fricción de los patrones de surcos cruzados a distintas densidades de texturas y con ángulos de intersección de a) 60° y b) 45° .

El lubricante reservado en los patrones de surcos cruzados con densidades del 18% es tan escaso que la evolución del coeficiente con el tiempo es similar a la observada en las superficies pulidas. Es decir, el coeficiente aumenta drásticamente hasta valores de 0.7-1.0, en los primeros segundos del ensayo. El salto se dilata en el tiempo según incrementa la densidad de surcos cruzados, teniendo coeficientes con valores en torno a 0.2, durante un cierto tiempo hasta que ocurre un rápido aumento a los valores de 0.7-1.0.

En los patrones con densidades de 40% la duración de la lubricación se prolonga en el tiempo aunque también depende del ángulo de intersección de los surcos. Por ejemplo, es de casi 2 horas con el deslizamiento en la dirección de la diagonal menor cuando el ángulo es de 60° y solo de 500 s cuando el ángulo es de 45°.

En los patrones de surcos con 64% de densidad la lubricación en la dirección de la diagonal menor es de 30 horas y media para 60° y más de 22 horas para 45°.

Sin embargo, si el deslizamiento es en la diagonal mayor, la duración de la lubricación se reduce drásticamente a valores de unos pocos segundos para el caso de los patrones de surcos cruzados a densidades medias (40%) en ambos ángulos. Esto se observa en la figura 18.

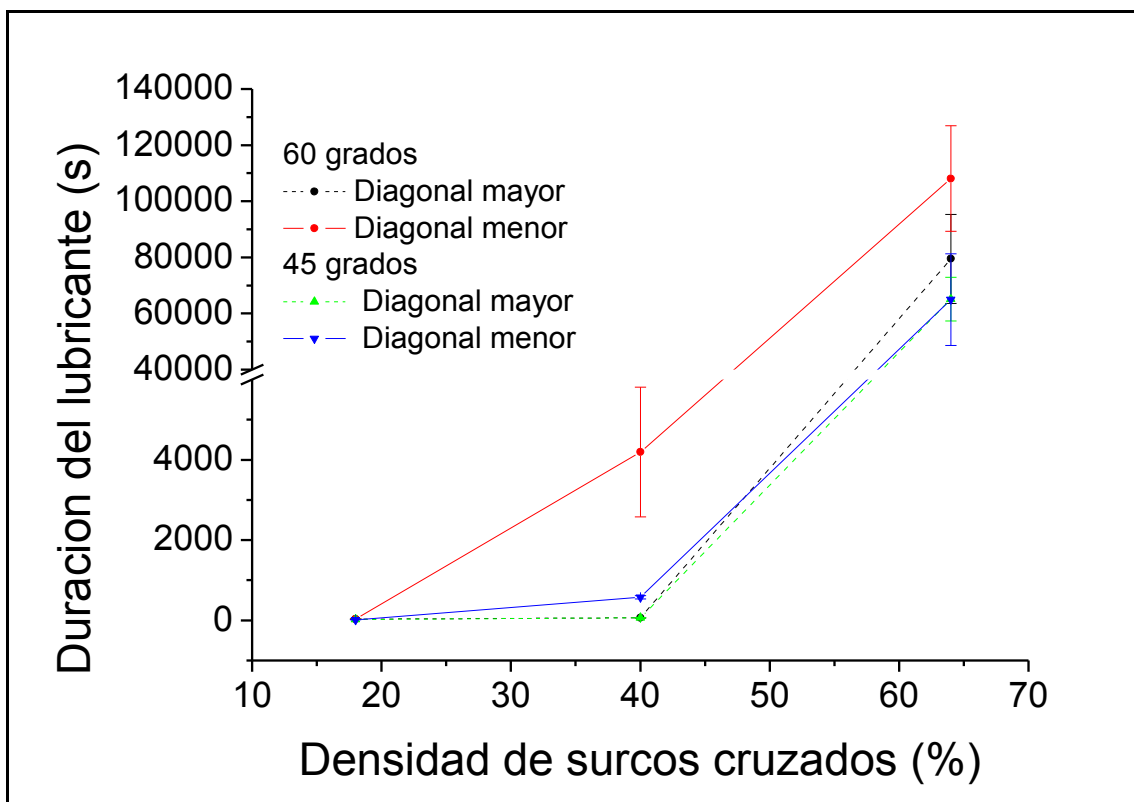


Figura 18. Duración del lubricante de los patrones de surcos cruzados a diferentes ángulos de intersección en función de la densidad de texturas.

El comportamiento se puede explicar de manera análoga al realizado previamente para la aleación de titanio en términos de distancias entre surcos y disponibilidad de lubricante.

Tras degradarse la capa de lubricante, empieza el desgaste abrasivo de ambas superficies debido al contacto entre el par de fricción. En todos los patrones de surcos cruzados e incluso en la bola se observa la presencia de un surco cubierto de lubricante, figura 19.

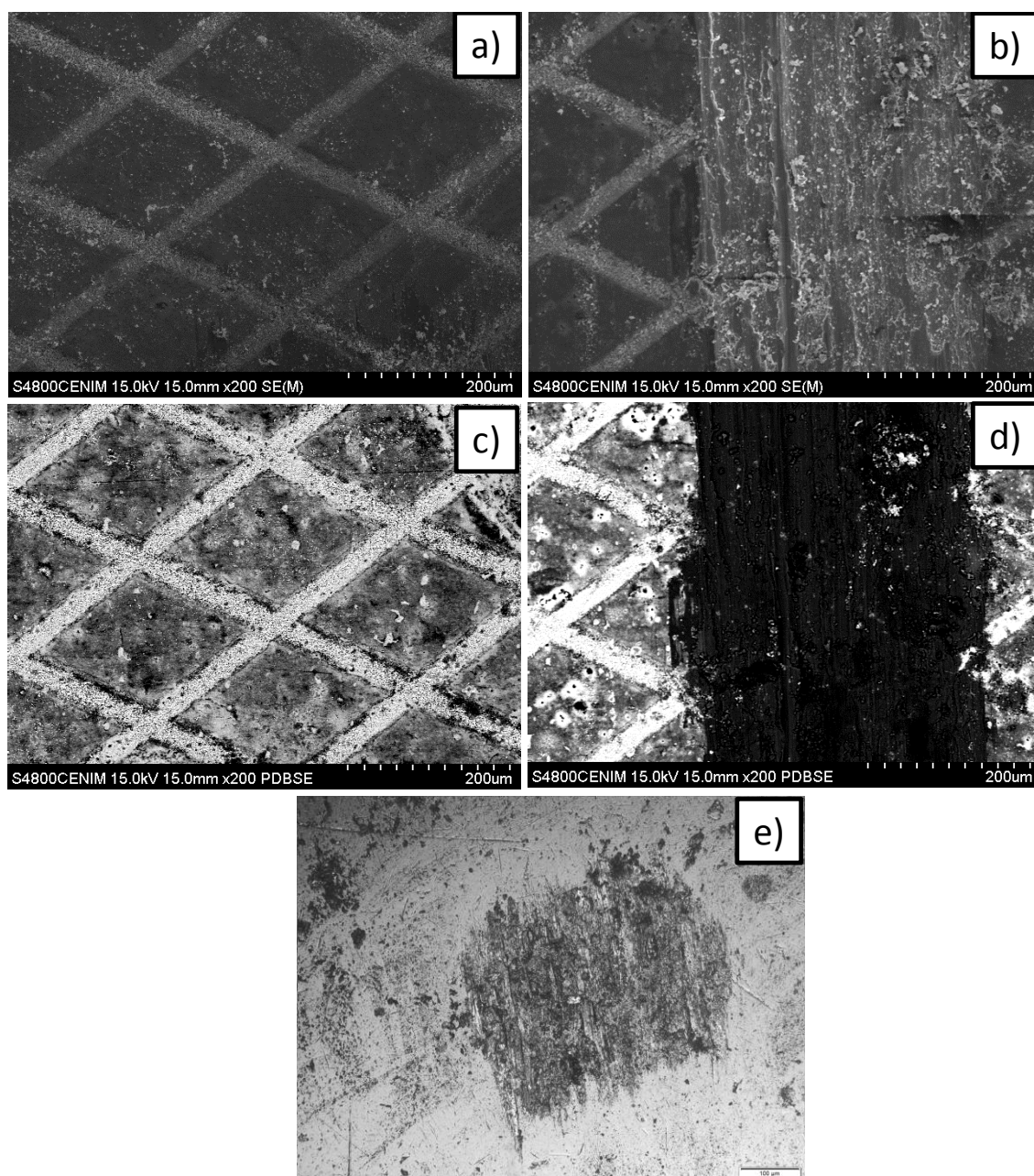


Figura 19. Imágenes de SEM con electrones secundarios a-b) y con electrones retrodispersados c-d) de los patrones de surcos cruzados al 40% y 60° a y d) antes y b y d) después de ser ensayadas, además de la e) Micrografía óptica del surco de desgaste generado en la bola.

Como en las otras superficies texturizadas, los análisis obtenidos mediante EDS revelan que las superficies texturizadas tenían distinta composición antes y después de ser ensayadas, tabla 5. Una vez más se confirma la degradación del lubricante durante el ensayo de desgaste.

Tabla 5. Composición química en porcentaje atómico de los patrones de surcos antes y después de ser ensayados.

Zonas	Al (%)	Cu (%)	Mg (%)	S (%)	Mo (%)	O (%)
Sin ensayar						
Entre surcos	68.10	1.66	0.84	20.24	8.56	-
Surcos	10.56	0.56	0.14	60.09	28.67	-
Ensayada						
Entre surcos	85.30	1.55	1.07	1.91	1.07	9.10
Surco de desgaste	67.49	1.65	0.84	14.32	6.04	9.66

6.2.3. Patrones de anillos.

Como en los otros patrones, las superficies texturizadas con anillos concéntricos exhiben una evolución del coeficiente distinta a las superficies pulidas y que es función de la densidad de anillos, figura 20.

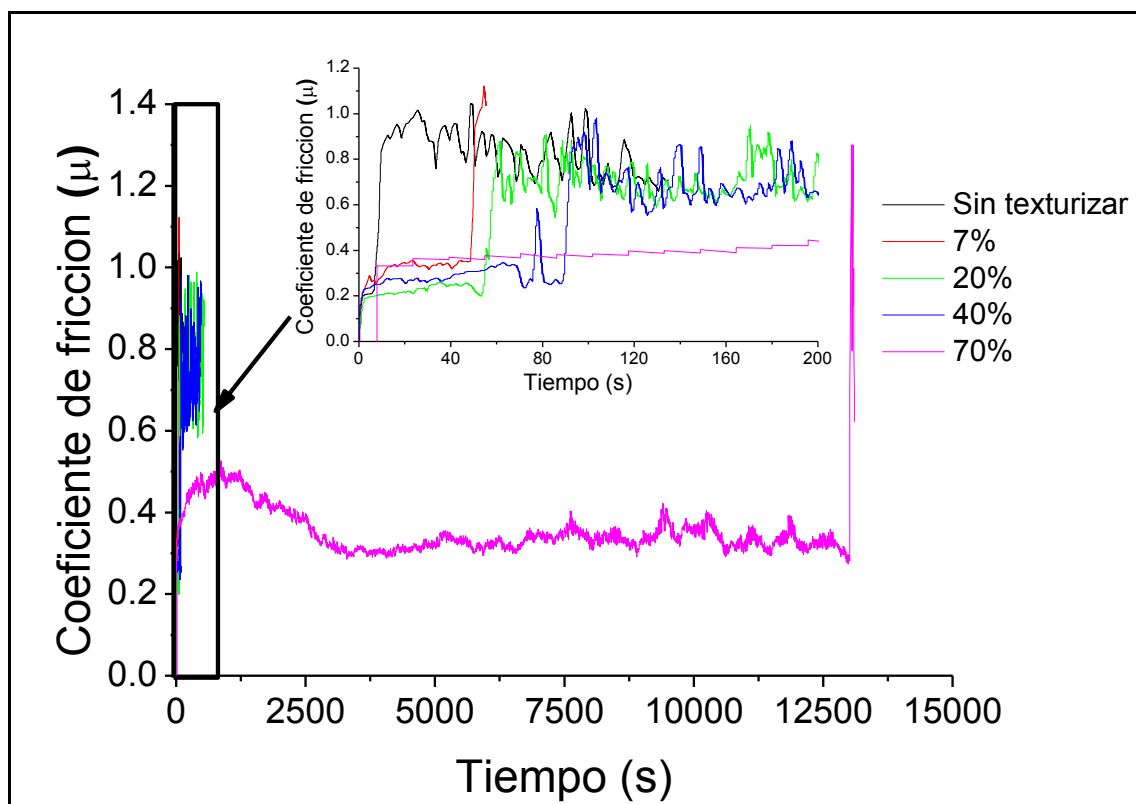


Figura 20. Curvas de fricción de los patrones de anillos concéntricos a distintas densidades de texturas.

En la mayoría de las superficies texturizadas, el coeficiente presenta un valor comprendido entre 0.2 y 0.3 durante un tiempo limitado (43 s para las superficies

texturizadas al 7% y 20%, y 90 s para los patrones al 40%), hasta que se produce un salto a valores de 0.8-0.9. Únicamente las superficies texturizadas al 70% muestran un coeficiente de 0.2 durante un tiempo significativamente largo de más de 3 horas y media. En este último caso, el valor del coeficiente alcanza valores de 1.4, figura 21.

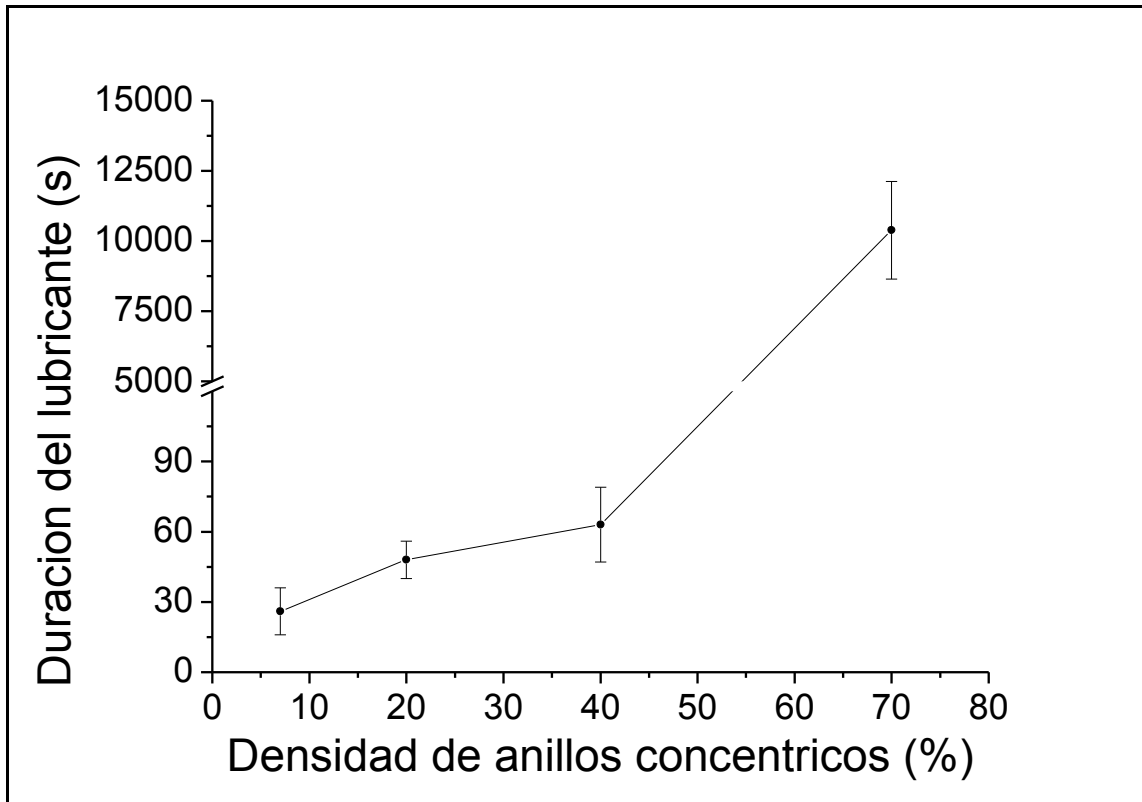


Figura 21. Duración del lubricante en función de la densidad de anillos concéntricos.

Como ya se comentó previamente, este efecto es consecuencia de la acumulación de disulfuro en la textura y su progresivo reparto por la superficie durante el ensayo. Obviamente, un aumento en la cantidad de lubricante almacenado en las texturas incrementa dichos efectos.

En los patrones con las densidades de anillos concéntricos más pequeñas, la cantidad de lubricante almacenado en las texturas es insuficiente para mantener una capa de lubricación duradera. Sin embargo, cuando la densidad de texturas es del 70%, sucede un efecto de arrastre del disulfuro de molibdeno en los anillos concéntricos por el contra cuerpo. En ambas superficies del par de fricción se adhiere el MoS_2 , incluso en las zonas no texturizadas (superficies pulidas). Además, dependiendo de la rugosidad producida en la bola, la capa puede llegar a ser más o menos adherente y homogénea.

En la figura 22 se observa que tanto la bola como las superficies texturizadas muestran un surco de desgaste cubierto de lubricante por el desgaste de los metales por la pérdida del MoS_2 de las superficies.

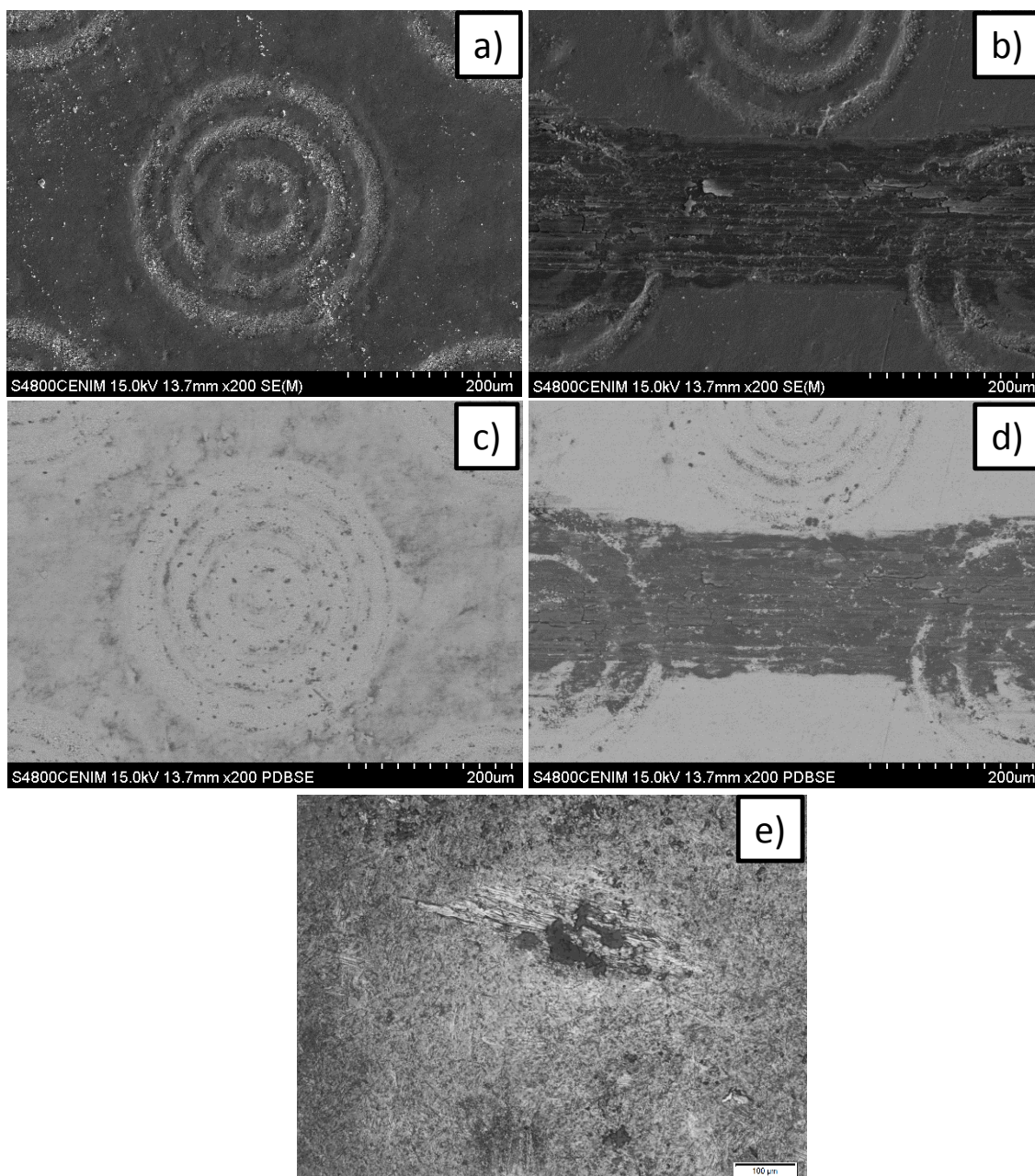


Figura 22. Imágenes de SEM con electrones secundarios a-b) y con electrones retrodispersados c-d) de los patrones de anillos concéntricos al 40% a y d) antes y b y d) después de ser ensayadas, además de la e) Micrografía óptica del surco de desgaste generado en la bola.

Una vez más, la composición de los patrones de anillos concéntricos, obtenida mediante EDS muestra que son diferentes en los anillos concéntricos que en las zonas no texturizadas, comprobándose que el disulfuro de molibdeno se acumula en el interior

de los surcos. Además, las composiciones de ambas zonas cambian tras ser ensayadas, mostrándose la oxidación parcial del lubricante tras el ensayo de desgaste, Tabla 6.

Tabla 6. Composición química en porcentaje atómico de los patrones de anillos concéntricos antes y después de ser ensayados.

Zonas	Al (%)	Cu (%)	Mg (%)	S (%)	Mo (%)	O (%)
Muestras sin ensayar						
Entre anillos concéntricos	74.64	6.93	2.09	10.67	5.67	-
Anillos concéntricos	39.86	1.36	2.56	37.82	18.40	-
Muestra ensayada						
Entre anillos concéntricos	73.14	4.90	1.78	2.38	5.61	12.19
Anillos concéntricos	37.90	1.78	1.44	25.86	11.48	21.54

6.1.4. Patrones al 40% de densidad de texturas.

Las evoluciones con el tiempo del COF para distintos patrones de textura con un 40% de densidad, figura 23, muestran que el tipo de textura es un parámetro clave.

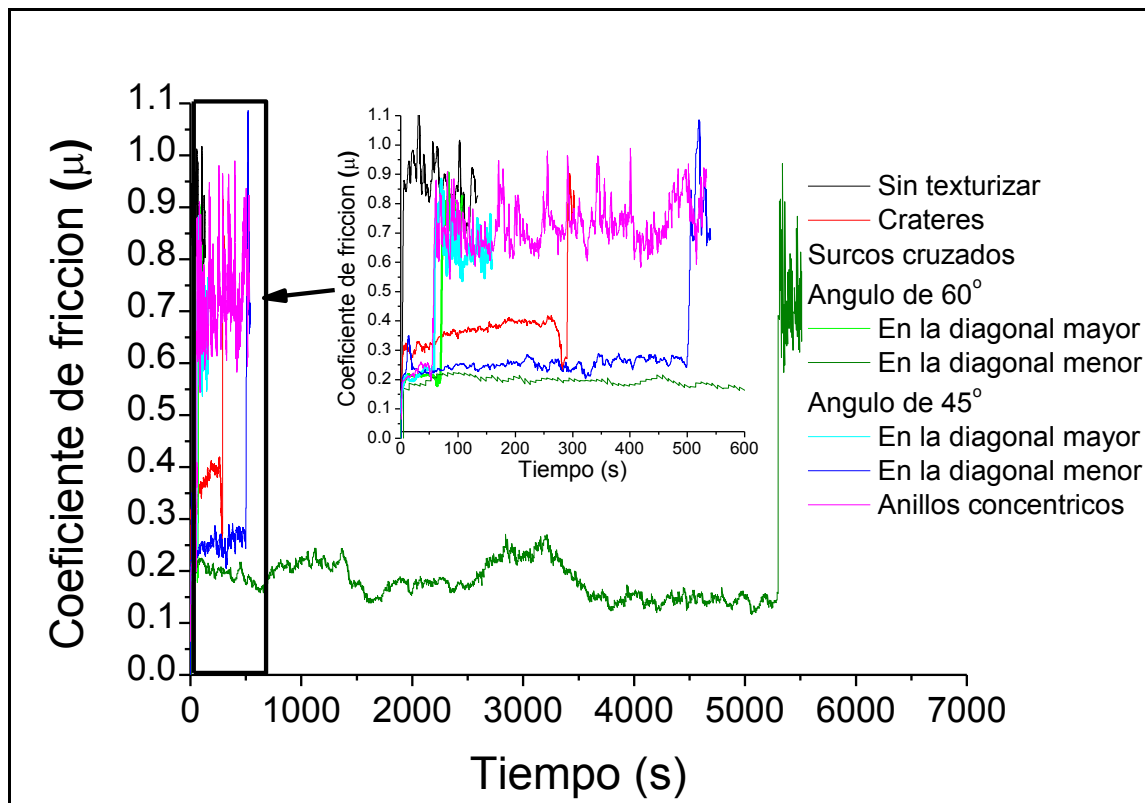


Figura 23. Curvas de fricción de los patrones constituidos por texturas de distintas clases pero con la misma densidad de texturas, 40%.

Los coeficientes se mantienen en un valor próximo a 0.2 durante un cierto tiempo después del cual, se incrementan rápidamente a valores de entre 0.8 y 1.0. Sin embargo, la duración cambia claramente con el tipo de texturas de los patrones, figura 24.

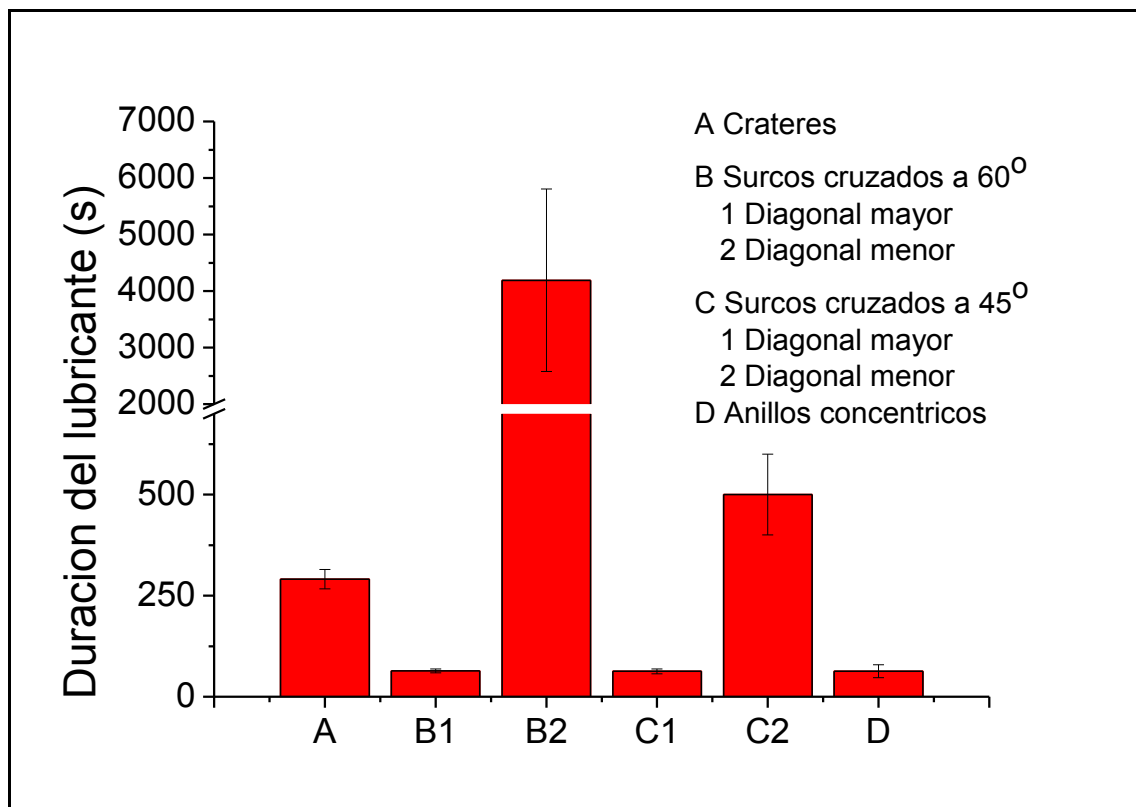


Figura 24 Comparativa de la duración del lubricante de los distintos patrones al 40% de densidad de texturas.

A pesar de que la superficie texturizada es la misma en todos los casos, 40%, la cantidad de lubricante que proporciona las texturas continuas (surcos cruzados) depende de la dirección de deslizamiento del contracuerpo con respecto a dicha textura (paralelo o perpendicular a la diagonal menor). Los surcos con ángulo de 45° o 60° ensayados en la dirección de la diagonal mayor muestran un resultado peor que un patrón más homogéneo como son los cráteres o los mismos surcos cuando se ensayan en la dirección de la diagonal menor. Este resultado es similar al encontrado para el Ti6Al4V y parece indicar que algún parámetro dimensional como el discutido sobre la distancia entre texturas es un factor muy importante para mantener durante el mayor tiempo posible la lubricación sobre las superficies. Igualmente, los resultados más

prometedores son los obtenidos para el patrón de surcos cruzados con un ángulo de intersección de 60° y en el sentido de la diagonal menor.

6.3. Conclusiones:

Tras los análisis tribológicos de las superficies de Ti6Al4V y aluminio 2024-T3, se concluye que:

- La dependencia entre la duración del efecto lubricante y los patrones es independiente del tipo de aleación.
- Las superficies texturizadas muestran un coeficiente de fricción menor que las superficies pulidas durante un cierto tiempo, tras el cual se igualan los coeficientes.
- El tiempo de lubricación efectiva se prolonga en el tiempo con el aumento de la densidad de texturas en todos los tipos de patrones.
- Los patrones de surcos cruzados de media que el tiempo de lubricación efectiva depende de la dirección de deslizamiento y del ángulo de la intersección de los surcos. Los ensayos en la dirección de la diagonal menor presenta una mayor duración del lubricante, con valores de coeficiente de fricción bajos.

CONCLUSIONES



1. La fabricación de texturas se realiza mediante impactos y barridos láser. Además, se pueden diseñar diferentes morfologías, geometrías y topografías de las texturas con una adecuada combinación de los parámetros de procesado. Las condiciones de tratamiento dependen del tipo de aleación.
2. Las superficies de ambas aleaciones se funcionalizaron mediante el diseño de patrones de texturas diferentes: cráteres, surcos y anillos concéntricos, con distintas densidades de textura que iban desde el 5% hasta el 70%.
3. El mecanismo de corrosión de la aleación del Ti6Al4V depende de la densidad de texturas. Los patrones con menor densidad por unidad de área describen un comportamiento capacitivo similar al de las muestras pulidas, mientras que los patrones al 64% o mayores, revelan la existencia de un proceso difusivo en capa finita. Este comportamiento es debido a la formación de LIPSS en las zonas texturizadas. En cuanto a las superficies texturizadas de la aleación de aluminio, se observa un comportamiento frente a la corrosión similar al de las superficies sin texturizar.
4. La mojabilidad de ambas aleaciones cambia con los patrones de surcos cruzados a densidades del 64%. En las superficies texturizadas de la aleación de titanio, la mojabilidad pasa de ser hidrofílica a superhidrofílica, mientras que la aleación de aluminio cambia de hidrofílica a hidrofóbica tras ser texturizada.
5. La duración de la lubricación es mayor en todos los patrones que en las superficies pulidas. Además, la duración del lubricante es mayor cuanto más elevada es la densidad de texturas en las superficies. En los patrones de surcos cruzados con densidades del 40% y el 64%, el efecto del disulfuro de molibdeno depende del ángulo de la intersección, siendo más prolongado en los surcos cruzados al 60°. Además, en los patrones de surcos cruzados al 40% la lubricación efectiva depende de la dirección de deslizamiento, y es mayor en la dirección de la diagonal menor. Este efecto es similar en ambas aleaciones.

REFERENCIAS



1. Choudhury, D., et al., *Performance of honed surface profiles to artificial hip joints: An experimental investigation*. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2013. **14**(10): p. 1847-1853.
2. Yan, D., et al., *Significance of dimple parameters on the friction of sliding surfaces investigated by orthogonal experiments*. Tribology Transactions, 2010. **53**(5): p. 703-712.
3. Yuan, S., W. Huang, and X. Wang, *Orientation effects of micro-grooves on sliding surfaces*. Tribology International, 2011. **44**(9): p. 1047-1054.
4. Suh, M.-s., et al., *Effect of geometrical parameters in micro-grooved crosshatch pattern under lubricated sliding friction*. Tribology International, 2010. **43**(8): p. 1508-1517.
5. Yerokhin, A., et al., *Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy*. Surface and Coatings Technology, 2000. **130**(2): p. 195-206.
6. Galliano, F., et al., *Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution*. Surface and Coatings Technology, 2001. **145**(1): p. 121-131.
7. Krzanowski, J.E., *Fabrication and tribological properties of composite coatings produced by lithographic and microbeading methods*. Surface and Coatings Technology, 2009. **204**(6): p. 955-961.
8. Lamers, E., et al., *The influence of nanoscale grooved substrates on osteoblast behavior and extracellular matrix deposition*. Biomaterials, 2010. **31**(12): p. 3307-3316.
9. Etsion, I., *State of the art in laser surface texturing*. Journal of Tribology, 2005. **127**(1): p. 248-253.
10. Li, L., et al., *Laser nano-manufacturing—state of the art and challenges*. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2011. **60**(2): p. 735-755.
11. Etsion, I., *State of the art in laser surface texturing*. Transactions of the ASME-F-Journal of Tribology, 2005. **127**(1): p. 248.
12. Kurella, A. and N.B. Dahotre, *Review paper: surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering*. Journal of biomaterials applications, 2005. **20**(1): p. 5-50.
13. Jackson, M. and W. O'Neill, *Laser micro-drilling of tool steel using Nd: YAG lasers*. Journal of materials processing technology, 2003. **142**(2): p. 517-525.
14. Steen, W., K.G. Watkins, and J. Mazumder, *Laser surface treatment in Laser material processing*, W. Steen, K.G. Watkins, and J. Mazumder, Editors. 2010, Springer Science & Business Media: Arrington. p. 309-318.
15. Shinn, M., *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*, in *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments* P. Schaaf, Editor. 2010, Springer Science & Business Media: Ilmenau. p. 8-9.
16. Kusinski, J., et al., *Laser modification of the materials surface layer—a review paper*. Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences, 2012. **60**(4): p. 711-728.
17. Lorazo, P., L.J. Lewis, and M. Meunier, *Short-pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation*. Physical review letters, 2003. **91**(22): p. 225502.
18. Shirk, M. and P. Molian, *A review of ultrashort pulsed laser ablation of materials*. Journal of Laser Applications, 1998. **10**(1): p. 18-28.

19. Torrisi, L., et al., *Comparison of nanosecond laser ablation at 1064 and 308 nm wavelength*. Applied surface science, 2003. **210**(3): p. 262-273.
20. Wu, B. and T. Özel, *Micro-Lase Processing*, in *Micro-Manufacturing: Design and Manufacturing of Micro-Products*, M. Koc and T. özel, Editors. 2011: New Jersey. p. 159-195.
21. Yip, W. and N. Cheung, *Analysis of aluminum alloys by resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy: How the beam profile of the ablation laser and the energy of the dye laser affect analytical performance*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009. **64**(4): p. 315-322.
22. Chichkov, B., et al., *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*. Applied Physics A, 1996. **63**(2): p. 109-115.
23. Xu, X., *Phase explosion and its time lag in nanosecond laser ablation*. Applied surface science, 2002. **197**: p. 61-66.
24. Song, K.H. and X. Xu, *Explosive phase transformation in excimer laser ablation*. Applied surface science, 1998. **127**: p. 111-116.
25. Imamova, S., et al., *Molecular dynamics simulation using pair and many body interatomic potentials: ultrashort laser ablation of Fe*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **227**(4): p. 490-498.
26. Sankaranarayanan, S., H. Emminger, and A. Kar, *Energy loss in the plasma during laser drilling*. Journal of physics D: Applied physics, 1999. **32**(14): p. 1605.
27. Tao, S., B. Wu, and S. Lei, *A comparative study of the interaction between microhole sidewall and the plasma generated by nanosecond and femtosecond laser ablation of deep microholes*. Journal of Manufacturing Processes, 2012. **14**(3): p. 233-242.
28. Kundrapu, M. and M. Keidar. *Laser Ablation: Beam Wavelength Optimization and Communication through Plasma*. in *40th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*. 2009.
29. Trtica, M., et al., *Surface modifications of Ti6Al4V by a picosecond Nd: YAG laser*. Laser and particle Beams, 2009. **27**(1): p. 85.
30. Cheng, J., et al., *Effects of laser operating parameters on metals micromachining with ultrafast lasers*. Applied surface science, 2009. **256**(5): p. 1514-1520.
31. Mellor, L., et al. *Surface plasmon polaritons for micro and nano-texturing of metal surfaces*. in *Proc. ICALEO*. 2009.
32. Bonse, J., et al., *Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications*. Applied Physics A, 2014. **117**(1): p. 103-110.
33. Banerjee, D. and J. Williams, *Perspectives on titanium science and technology*. Acta Materialia, 2013. **61**(3): p. 844-879.
34. Lütjering, G. and J.C. Williams, *Comercial Pure (CP) titanium and alfa alloys.*, in *Titanium: engineering materials and processe*, G. Lütjering and J.C. Williams, Editors. 2003: Manchester, UK. p. 175-198.
35. Lütjering, G. and J.C. Williams, *Beta Alloys*, in *Titanium: engineering materials and processes*, G. Lütjering and J.C. Williams, Editors. 2003: Manchester, UK. p. 283-332.
36. Lütjering, G. and J.C. Williams, *Alpha+Beta alloy*, in *Titanium: engineering materials and processes*, G. Lütjering and J.C. Williams, Editors. 2003: Manchester, UK. p. 203-250.

37. Blau, P.J., *Fifty years of research on the wear of metals*. Tribology International, 1997. **30**(5): p. 321-331.
38. Lambert, J. and J. Rausch, *Non-Ferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Materials Handbook, Vol. 2*. ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 1992: p. 557-82.
39. Conde del Campo, A., *Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio-litio de interés aeroespacial*, in *Fisca de Materiales*. 1996, Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones: Madrid.
40. Scamans, G.M., N. Birbilis, and R.G. Buchheit, 3.08 - *Corrosion of Aluminum and its Alloys*, in *Shreir's Corrosion*, B.C.G.L.L.R.S. Stott, Editor. 2010, Elsevier: Oxford. p. 1974-2010.
41. Zaveri, N., et al., *Corrosion resistance of pulsed laser-treated Ti-6Al-4V implant in simulated biofluids*. electrochimica Acta, 2008. **53**(15): p. 5022-5032.
42. Li, R., et al., *Localized corrosion of laser surface melted 2024-T351 aluminium alloy*. Surface and Coatings Technology, 1996. **81**(2): p. 290-296.
43. Watkins, K., M. McMahon, and W. Steen, *Microstructure and corrosion properties of laser surface processed aluminium alloys: a review*. Materials Science and Engineering: A, 1997. **231**(1): p. 55-61.
44. Liu, Z., et al., *Fundamental understanding of the corrosion performance of laser-melted metallic alloys*. Surface and coatings technology, 2006. **200**(18): p. 5514-5525.
45. Singh, R., A. Kurella, and N.B. Dahotre, *Laser Surface Modification of Ti-6Al-4V: Wear and Corrosion Characterization in Simulated Biofluid*. Journal of biomaterials applications, 2006. **21**(1): p. 49-73.
46. Yue, T., et al., *Excimer laser surface treatment of Ti-6Al-4V alloy for corrosion resistance enhancement*. Materials Letters, 2002. **52**(3): p. 206-212.
47. Khosroshahi, M., M. Mahmoodi, and J. Tavakoli, *Characterization of Ti6Al4V implant surface treated by Nd: YAG laser and emery paper for orthopaedic applications*. Applied surface science, 2007. **253**(21): p. 8772-8781.
48. Chong, P., et al., *Large area laser surface treatment of aluminium alloys for pitting corrosion protection*. Applied surface science, 2003. **208**: p. 399-404.
49. Kalita, S.J., *Microstructure and corrosion properties of diode laser melted friction stir weld of aluminum alloy 2024 T351*. Applied Surface Science, 2011. **257**(9): p. 3985-3997.
50. Yuan, Y., et al., *Microstructure analysis and corrosion study of excimer laser modified AA2024-T351*. ECS Transactions, 2008. **11**(15): p. 49-58.
51. Viejo, F., et al., *Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting*. Corrosion Science, 2010. **52**(6): p. 2179-2187.
52. Moore, P., E. McCafferty, and L. Weinman, *Report NRL Progress*. 1977.
53. Jeong, Y.-H., W.-G. Kim, and H.-C. Choe, *Electrochemical behavior of nano and femtosecond laser textured titanium alloy for implant surface modification*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2011. **11**(2): p. 1581-1584.
54. Tsagkarakis, M., et al., *Surface melting of Al-Cu-Mg alloy using a short-pulse, planar waveguide CO2 laser for corrosion resistance improvement*. Journal of Laser Applications, 2003. **15**(4): p. 233-239.
55. Hu, T., L. Hu, and Q. Ding, *The effect of laser surface texturing on the tribological behavior of Ti-6Al-4V*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2012: p. 1350650112450801.

56. Hu, T., L. Hu, and Q. Ding, *Effective solution for the tribological problems of Ti-6Al-4V: combination of laser surface texturing and solid lubricant film*. Surface and coatings technology, 2012. **206**(24): p. 5060-5066.
57. Ripoll, M.R., J. Brenner, and B. Podgornik, *Friction and Lifetime of Laser Surface-Textured and MoS₂-Coated Ti6Al4V Under Dry Reciprocating Sliding*. Tribology Letters, 2013. **51**(2): p. 261-271.
58. Hu, T. and L. Hu, *Tribological Properties of Lubricating Films on the Al-Si Alloy Surface via Laser Surface Texturing*. Tribology Transactions, 2011. **54**(5): p. 800-805.
59. Hu, T. and L. Hu, *The study of tribological properties of laser-textured surface of 2024 aluminium alloy under boundary lubrication*. Lubrication Science, 2012. **24**(2): p. 84-93.
60. Pletcher, D., et al., *Instrumental methods in electrochemistry*. 2001: Elsevier.
61. Macdonald, D.D., E. Sikora, and G. Engelhardt, *Characterizing electrochemical systems in the frequency domain*. electrochimica Acta, 1998. **43**(1): p. 87-107.
62. Walter, G., *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*. Corrosion Science, 1986. **26**(9): p. 681-703.
63. Mansfeld, F. and U. Bertocci, *Electrochemical corrosion testing: a symposium*. 1981: ASTM International.
64. Cottis, R., S. Turgoose, and B.C. Syrett, *Electrochemical impedance and noise*. 1999.
65. Feliu, S., *Modelado e identificación de procesos de corrosión. Análisis de la respuesta a señales eléctricas: Modeling and identification of corrosion processes. Response to electric signals*. 1985: Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento.
66. Feliu, J.M.B.y.S., Rev. Metal, 1986(22(3)): p. 120-130.
67. McCafferty, E., *On the determination of distributed double-layer capacitances from cole-cole plots*. Corrosion Science, 1997. **39**(2): p. 243-254.
68. Bockris, J., et al., *Comprehensive treatise of electrochemistry, Vol. 2: Electrochemical Processing*. Plenum Press, 1981: p. 616.
69. Macdonald, D., *Some advantages and pitfalls of electrochemical impedance spectroscopy*. Corrosion, 1990. **46**(3): p. 229-242.
70. Bhushan, B., *Introduction*, in *Principles and applications of tribology*, B. Bhushan, Editor. 2013, John Wiley & Sons: New Jersey. p. 1-7.
71. Mang, T., *Lubricant and their Market*, in *Lubricants and Lubrication*, T. Mang and W. Dresel, Editors. 2007, John Wiley & Sons: Wienheim. p. 1.
72. Mang, T. and W. Dresel, *Lubricants and Lubrication*. 2nd Edition ed. 2007, Wienheim: John Wiley & Sons.
73. Stachowiak, G. and A.W. Batchelor, *Engineering tribology*. 2013: Butterworth-Heinemann.
74. Bhushan, B., *Wear*, in *Principles and Application for Tribology*, B. Bhushan, Editor. 2013, John Wiley & Sons: New Jersey. p. 448-458.
75. David, J.R., *Principles of Friction and Wear*, in *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, D. Associates, Editor. 2001: Chargin Fall, Ohio. p. 56-61.
76. Bhushan, B., *Wear*, in *Principles and Application of Tribology*, B. Bhushan, Editor. 2013, John Wiley & Sons: New Jersey. p. 484-492.
77. Bhushan, B., *Wear*, in *Introduction to Tribology*, B. Bhushan, Editor. 2013, John Wiley & Sons, Ltd: New York. p. 343-349.

78. Bhushan, B., *Friction*, in *Introduction to Tribology*, B. Bhushan, Editor. 2013, John Wiley & Sons, Ltd: New York. p. 200.
79. Mang, T., *Lubricants in the Tribological System* in *Lubricants and Lubrication*, T. Mang and W. Dresel, Editors. 2007, John Wiley & Sons: Wienheim. p. 13-15.
80. Mang, T. and G. Lingg, *Base Oil*, in *Lubricants and Lubrication*, T. Mang and W. Dresel, Editors. 2007, John Wiley & Sons: Wienheim. p. 34-59.
81. Bruan, J., *Additive*, in *Lubricants and Lubrication*, T. Mang and W. Dresel, Editors. 2007, John Wiley & Sons: New Jersey. p. 88-117.
82. Heckler, R.-P. and W. Dresel, *Lubricating Greases*, in *Lubricants and Lubrication*, T. Mang and W. Dresel, Editors. 2007, John Wiley & Sons: Wienheim. p. 648-693.
83. Bush, C., *Solid Lubricants*, in *Lubricants and Lubrication*, T. Mang and W. Dresel, Editors. 2007, John Wiley & Sons: Wienheim. p. 694-713.
84. Lansdown, A.R., *Molybdenum disulphide lubrication*. Vol. 35. 1999: Elsevier.
85. Lubrication, M.D., *Molybdenum Disulphide Lubrication*. Industrial Lubrication and Tribology. **52**(1).
86. *ASTM B265*. Standard specification for titanium and titanium alloy sheet, strip and plates, ed. A.S.f.T. Materials, Annual book of standards.
87. Milovanović, D.S., et al., *Surface morphology modifications of titanium based implant induced by 40picosecond laser pulses at 266nm*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **501**(1): p. 89-92.
88. Cheng, J., et al., *Single-pulse drilling study on Au, Al and Ti alloy by using a picosecond laser*. Applied Physics A, 2009. **95**(3): p. 739-746.
89. R. Boyer, G.W.a.E.W.C., ed. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. ed. A. International. 1994: Materials Park, OH.
90. Costil, S., et al., *Surface modifications induced by pulsed-laser texturing—Influence of laser impact on the surface properties*. Applied Surface Science, 2014. **288**: p. 542-549.
91. Avallone, E.A., T. Baumeister, and A.M. Sadegh, *Marks' standard handbook for mechanical engineers*. Vol. 9. 1996: McGraw-Hill New York.
92. Ronen, A., I. Etsion, and Y. Kligerman, *Friction-reducing surface-texturing in reciprocating automotive components*. Tribology Transactions, 2001. **44**(3): p. 359-366.
93. Shinkarenko, A., Y. Kligerman, and I. Etsion, *The effect of elastomer surface texturing in soft elasto-hydrodynamic lubrication*. Tribology Letters, 2009. **36**(2): p. 95-103.
94. György, E., et al., *Chemical composition of dome-shaped structures grown on titanium by multi-pulse Nd: YAG laser irradiation*. Applied surface science, 2004. **222**(1): p. 415-422.
95. Reg, Y., K.-H. Leitz, and M. Schmidt, *Influence of processing gas on the ablation quality at ns-laser beam ablation*. Physics Procedia, 2011. **12**: p. 182-187.
96. Sugioaka, K., M. Meunier, and A. Piqué, *Laser precision microfabrication*. 2010: Springer.
97. Brown, M.S. and C.B. Arnold, *Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification*, in *Laser Precision Microfabrication*. 2010, Springer. p. 91-120.
98. Bonse, J., et al., *Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by Ti: sapphire femtosecond laser pulses in air*. Applied Physics A, 2013. **110**(3): p. 547-551.

99. Vorobyev, A. and C. Guo, *Femtosecond laser structuring of titanium implants*. Applied surface science, 2007. **253**(17): p. 7272-7280.
100. Vorobyev, A. and C. Guo, *Effects of nanostructure-covered femtosecond laser-induced periodic surface structures on optical absorptance of metals*. Applied Physics A, 2007. **86**(3): p. 321-324.
101. Lin, Z., L.V. Zhigilei, and V. Celli, *Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium*. Physical Review B, 2008. **77**(7): p. 075133.
102. Mannion, P., et al., *The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air*. Applied surface science, 2004. **233**(1): p. 275-287.
103. Eichstädt, J., G. Römer, and A. Huis in't Veld, *Determination of irradiation parameters for laser-induced periodic surface structures*. Applied surface science, 2013. **264**: p. 79-87.
104. Mishra, S. and V. Yadava, *Laser Beam MicroMachining (LBMM)—A review*. Optics and Lasers in Engineering, 2015. **73**: p. 89-122.
105. Zum Gahr, K.-H., R. Wahl, and K. Wauthier, *Experimental study of the effect of microtexturing on oil lubricated ceramic/steel friction pairs*. Wear, 2009. **267**(5): p. 1241-1251.
106. Chmeličková, H. and H. Šebestová, *Pulsed Laser Welding*.
107. Perez del Pino, A., P. Serra, and J. Morenza, *Oxidation of titanium through Nd: YAG laser irradiation*. Applied surface science, 2002. **197**: p. 887-890.
108. Ahmmed, K.T., et al., *Introducing a new optimization tool for femtosecond laser-induced surface texturing on titanium, stainless steel, aluminum and copper*. Optics and Lasers in Engineering, 2015. **66**: p. 258-268.
109. Ahmmed, K., C. Grambow, and A.-M. Kietzig, *Fabrication of Micro/Nano Structures on Metals by Femtosecond Laser Micromachining*. Micromachines, 2014. **5**(4): p. 1219-1253.
110. Oliveira, V., S. Ausset, and R. Vilar, *Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation*. Applied surface science, 2009. **255**(17): p. 7556-7560.
111. Wang, X., Y. Xing, and M. Giovannini, *Effect of overlap and overscan number in laser surface texturing of medical needles*. Applied Physics A, 2015: p. 1-10.
112. Bizi-Bandoki, P., et al., *Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment*. Applied surface science, 2011. **257**(12): p. 5213-5218.
113. Cunha, A., et al., *Wetting behaviour of femtosecond laser textured Ti-6Al-4V surfaces*. Applied surface science, 2013. **265**: p. 688-696.
114. Kam, D., S. Bhattacharya, and J. Mazumder, *Control of the wetting properties of an AISI 316L stainless steel surface by femtosecond laser-induced surface modification*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2012. **22**(10): p. 105019.
115. Dahotre, N.B., et al., *Wetting behaviour of laser synthetic surface microtextures on Ti-6Al-4V for bioapplication*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010. **368**(1917): p. 1863-1889.
116. Paital, S.R. and N.B. Dahotre, *Wettability and kinetics of hydroxyapatite precipitation on a laser-textured Ca-P bioceramic coating*. Acta biomaterialia, 2009. **5**(7): p. 2763-2772.

117. Acevedo-Peña, P., et al., *Influence of structural transformations over the electrochemical behavior of Ti anodic films grown in 0.1 M NaOH*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(5): p. 757-767.
118. Alves, V., et al., *In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 C and 37 C*. Corrosion Science, 2009. **51**(10): p. 2473-2482.
119. Vasilescu, C., et al., *Long-term corrosion resistance of new Ti-Ta-Zr alloy in simulated physiological fluids by electrochemical and surface analysis methods*. Corrosion Science, 2015. **93**: p. 310-323.
120. Ahuir-Torres, J., et al., *Synthesis of TiO₂ nanopore arrays by pulsed laser treatment and anodic oxidation*. Surface and Coatings Technology, 2014. **259**: p. 408-414.
121. Shi, H., E.-H. Han, and F. Liu, *Corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3 in 0.05 M NaCl by cerium cinnamate*. Corrosion Science, 2011. **53**(7): p. 2374-2384.
122. Shankara, A., et al., *Study of solid lubrication with MoS₂ coating in the presence of additives using reciprocating ball-on-flat scratch tester*. Sadhana, 2008. **33**(3): p. 207-220.
123. Xu, J., et al., *An investigation on fretting wear life of bonded MoS₂ solid lubricant coatings in complex conditions*. Wear, 2003. **255**(1): p. 253-258.
124. Rapoport, L., et al., *Friction and wear of MoS₂ films on laser textured steel surfaces*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(14): p. 3332-3340.
125. Wu, Z., et al., *Effect of surface texturing on friction properties of WC/Co cemented carbide*. Materials & Design, 2012. **41**: p. 142-149.
126. Xing, Y., et al., *Effect of regular surface textures generated by laser on tribological behavior of Si₃N₄/TiC ceramic*. Applied surface science, 2013. **265**: p. 823-832.
127. Segu, D.Z., et al., *Application of Taguchi techniques to study friction and wear properties of MoS₂ coatings deposited on laser textured surface*. Surface and Coatings Technology, 2013. **232**: p. 504-514.